Tome 14. N° 11. Novembre 1953

LE JOURNAL DE PHYSIQUE ET LE RADIUM

POUVOIR THERMOÉLECTRIQUE DES ALLIAGES

Par J. FRIEDEL,

Centre de Recherches métallurgiques
de l'École des Mines, Paris.

Sommaire. — Nous avons étendu au pouvoir thermoélectrique le calcul de Mott pour la résistivité due à des impuretés polyvalentes (Zn, Ga, Ge, etc.) en substitution dans des métaux monovalents comme le cuivre. On explique ainsi l'ordre de grandeur et la courbure marquée des variations observées en fonction de la concentration.

Pour les alliages à base d'aluminium, on obtient des résultats en meilleur accord avec l'expérience en supposant que deux bandes se chevauchent. Les propriétés électriques dépendent alors surtout du nombre de trous positifs dans la première bande, si ceux-ci sont peu nombreux (alliages à base d'aluminium) ou lents (alliages des métaux de transition : Ni, Pd, Pt, etc.). Développant des calculs dus à Mott et à Galt, nous montrons que dans ces deux cas la variation du pouvoir thermoélectrique doit être proportionnelle à la différence de valence de l'impureté et de la matrice. Nous déduisons de la valeur expérimentale du coefficient de proportionnalité qu'il y aurait environ 0,01 trou positif par atome dans la première bande de l'aluminium pur. Les fortes variations positives du pouvoir thermoélectrique dues à la dissolution de titane ou de zirconium dans l'aluminium s'expliquent peut-être par la formation d'ions de valences négatives, à couronnes *d* pleines. Les autres éléments de transition donnent, en solution tant dans l'aluminium que dans le cuivre ou l'or, de fortes variations négatives que ces théories ne peuvent expliquer.

On sait (Mott et Jones [1]) que le pouvoir thermoélectrique S d'un métal ou d'un alliage est proportionnel à la dérivée logarithmique de la résistivité ρ par rapport à l'énergie E des électrons au sommet $E = E_M$ de la bande de conduction

$$S = -\frac{\pi^2}{3}\frac{k^2 T}{e}\left[\frac{\partial \operatorname{Log} \rho(E)}{\partial E}\right]_{E=E_M}; \qquad (1)$$

T est ici la température, k la constante de Boltzmann et e la charge de l'électron. La résistivité ρ se traite de façon assez différente dans une bande simple (cuivre) et dans deux bandes qui se chevauchent (nickel, aluminium). Nous étudions donc ces deux cas séparément.

1. Une bande simple. — Quand on introduit une concentration c d'impureté dans un métal, la résistivité ρ change de la quantité $\Delta\rho$. On sait que le niveau de Fermi E_M reste constant tant que la concentration est faible (*cf.* Friedel [2]). Le pouvoir thermoélectrique varie donc de la quantité

$$\Delta S = -\frac{\pi^2}{3}\frac{k^2 T}{e}\left[\frac{\partial \operatorname{Log}(\rho + \Delta\rho)}{\partial E} - \frac{\partial \operatorname{Log} \rho}{\partial E}\right]_{E_M}, \qquad (2)$$

d'où

$$\frac{\Delta S}{S} = -\left(1 - \frac{\Delta x}{x}\right)\left(1 + \frac{\rho}{\Delta\rho}\right)^{-1}, \qquad (3)$$

avec

$$x = -E_M\left(\frac{\partial \operatorname{Log} \rho}{\partial E}\right)_{E_M}$$

et

$$\Delta x = -E_M\left(\frac{\partial \operatorname{Log} \Delta\rho}{\partial E}\right)_{E_M}.$$

Aux faibles concentrations, les impuretés diffusent indépendamment les unes des autres. $\Delta\rho$ et $\frac{\partial(\Delta\rho)}{\partial E}$ sont alors proportionnels à la concentration, et Δx est une *constante* indépendante de la concentration c.

La formule (3) montre que ΔS est proportionnel à $\Delta\rho$, donc à c, aux faibles concentrations. Mais comme $\frac{\Delta\rho}{\rho c}$ est grand en général pour les alliages, ΔS doit avoir une concavité marquée vers c positives (comme *a*, non comme *b*, *fig.* 1) et tendre rapidement vers une valeur constante $-\left(1 - \frac{\Delta x}{x}\right) S$.

Pour les métaux dont les électrons de conduction peuvent être considérés comme libres, Mott repré-

sente un noyau d'impureté par une charge supplémentaire Z égale à la différence des valences de l'impureté et de la matrice : $Z = 1$ pour le zinc, le cadmium ou le mercure dans le cuivre, etc.

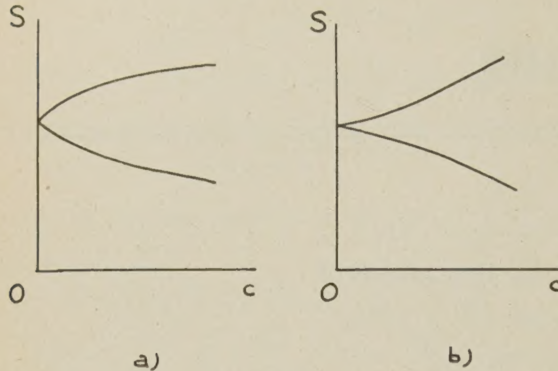


Fig. 1.

a. Formes permises;
b. Formes non permises pour $S(c)$.

(*cf.* Mott et Jones [3]). L'approximation de Born pour la diffusion des électrons donne alors pour la résistivité

$$\Delta\rho = \frac{9\pi^2 Z^2 e^2 m^{*2} c}{2\hbar^3 k_M^6 r_s^3}\left[\mathrm{Log}\left(1+\frac{1}{y}\right)-\frac{1}{1+y}\right],$$

où r_s est le rayon de la sphère atomique,

$$y = \frac{\mu}{\pi k_M}. \qquad (4)$$

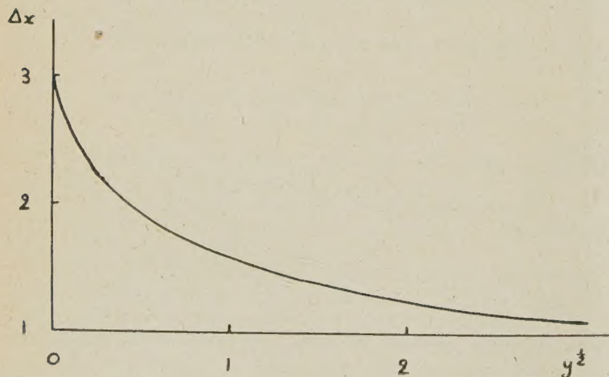


Fig. 2. — $\Delta x(\sqrt{y})$ d'après l'équation (5).

$m^* = \mu m$ est ici la masse effective des électrons, et

$$k_M = \hbar^{-1}(2m^* E_M)^{+\frac{1}{2}}.$$

La formule (3) donne alors

$$\Delta x = 3 - \left\{(1+y)\left[(1+y)\,\mathrm{Log}\left(1+\frac{1}{y}\right)-1\right]\right\}^{-1}. \qquad (5)$$

Δx n'est donc fonction que de y. Sa variation est donnée figure 2.

2. **Application aux alliages à base de cuivre et d'or.** — Une telle théorie, et en particulier le calcul de Δx, serait bien applicable à des alliages à base d'un métal simple tel que le sodium. Pour le cuivre, on sait que le niveau de Fermi est près de toucher la limite de la première zone; il la touche vraisemblablement pour l'or (Smit [4]), et c'est l'influence de cette limite qui explique le signe du pouvoir thermoélectrique de ces métaux purs (Mott et Jones [5]). Un certain nombre des conclusions obtenues au paragraphe précédent semble cependant s'appliquer aux alliages de ces métaux.

Ils présentent tout d'abord de façon très générale la courbure marquée du type *a* (*fig.* 1). La figure 3 donne pour exemple les alliages Ag Au.

Cette courbure correspond bien à un Δx constant, comme on s'en convainc en calculant cette quantité

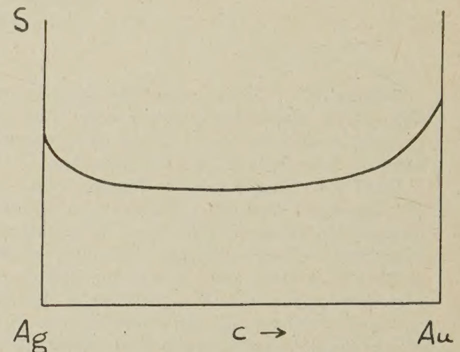


Fig. 3. — Pouvoir thermoélectrique des alliages Ag Au (Table des constantes, 1913).

à partir des ΔS et $\Delta\rho$ mesurés (ΔS : Landolt et Börnstein [6]; $\Delta\rho$: Linde [7]) et des valeurs de x déduites par Mott du pouvoir thermoélectrique du métal pur (Mott et Jones [5]). Le tableau I montre que Δx est bien à peu près constant, tandis que $\frac{\Delta S}{c}$ ne l'est pas du tout (MN signifie ici N dissous dans M).

TABLEAU I.

Deux exemples de l'invariance de Δx avec la concentration c.
(ΔS est donnée en μV/O).

$100c$.	$\frac{\Delta S}{100c}$.	Δx.
a. **Cu**Fe.		
0,03	—73	14,0
0,075	—60	15,35
0,10	—52,5	14,2
0,30	—21	11,35
0,87	—12,7	14,2
b. **Cu**Zn.		
3,96	—0,22	0,725
7,66	—0,16	0,88
11,36	—0,13	0,97
15,19	—0,11	0,97

Les valeurs moyennes de Δx ainsi déduites de ΔS pour quelques alliages à base de cuivre et d'or sont données au tableau II. Comme $\Delta\rho$ est positif et x de l'ordre de -1 à $-1{,}5$, pour les métaux nobles, ces valeurs correspondent à des valeurs négatives de ΔS, fortes pour les éléments de transition.

TABLEAU II.

Valeurs observées pour Δx dans quelques alliages. Pour CuMn, *Δx est fort et positif à basse température. Les chiffres entre parenthèses sont déduits d'une seule mesure.*

	CuM.	AuM.		CuM.	AuM.
Al.....	0,4 à 1	–	Zn.....	$0{,}8_5$	(0,5)
Ti......	–	(–3)	As.....	2,0	–
Cr.....	–	(6,7)	Pd.....	3,5	(8,4)
Mn.....	$-0{,}3_5$	(–0,3)	Ag.....	0,5	1,0
Fe.....	14	7	Cd......	–	(0,9)
Co.....	44	42	Sn......	1,6	–
Ni.....	16	55	Pt......	–	8
Cu.....	–	(–0,25)			

Comme pour les métaux nobles μ et k_M sont voisins de l'unité, on a, d'après (4), $\sqrt{y} \simeq 0{,}5$ à 1 et la figure 2 laisse prévoir $\Delta x \simeq 1$ à 2. C'est bien l'ordre de grandeur des valeurs observées (tableau II), *excepté pour les éléments de transition*, dont la résistivité $\Delta\rho$ est d'ailleurs irrégulière elle aussi (Linde [7]).

Dans les alliages à base d'aluminium, par contre, les valeurs de Δx déduites par la formule (3) des variations ΔS mesurées par Crussard [8] sont très dispersées (tableau III, 2e ligne). L'hypothèse d'une bande simple n'est donc pas très satisfaisante. Nous allons voir que l'on obtient de meilleurs résultats en supposant que dans l'aluminium pur les bandes $3s$ et $3p$ se chevauchent et que la bande $3s$ n'est pas complètement pleine.

3. Deux bandes qui se chevauchent. Métaux purs. — C'est le cas traité par Mott (Mott et Jones [5]) pour les éléments de transition et par Galt [9] pour les alliages d'aluminium où les bandes s et p sont supposées se chevaucher. Nous exposons ici le calcul de Galt, légèrement rectifié.

Nous considérons deux bandes qui se chevauchent, du type représenté figure 4, avec des trous positifs 1 et des électrons 2.

Nous supposons que les *trous positifs sont beaucoup plus lents ou moins nombreux que les électrons.* En d'autres termes, $E_0 - E \ll E$. Le courant est alors transporté en majeure partie par les électrons 2 et, par suite

$$\frac{1}{\rho} = \frac{1}{\rho_1} + \frac{1}{\rho_2} \simeq \frac{1}{\rho_2} = \tau_2 N_2(E)\frac{e^2}{m_2},$$

où $N_2(E)$ est le nombre par atome, τ_2 le temps de relaxation et m_2 la masse des électrons 2.

On a (Mott [10]), si N_1 est le nombre par atome de trous 1,

$$\frac{1}{\tau^2} = \alpha\frac{\partial N_2}{\partial E} + \beta\frac{\partial N_1}{\partial E}.$$

Les deux termes correspondent aux transitions des électrons 2 vers des états des bandes 2 et 1 respectivement. Ils sont évidemment proportionnels aux densités $\frac{\partial N_1}{\partial E}$ et $\frac{\partial N_2}{\partial E}$ des états libres 1 et 2 au sommet E de la bande de conduction. Les coefficients positifs α et β varient lentement avec l'énergie E. Pour des bandes paraboliques

$$N_2 = aE^{\frac{3}{2}} \qquad \text{et} \qquad N_1 = b(E_0 - E)^{\frac{3}{2}}$$

(a et b deux constantes positives), Mott traite α

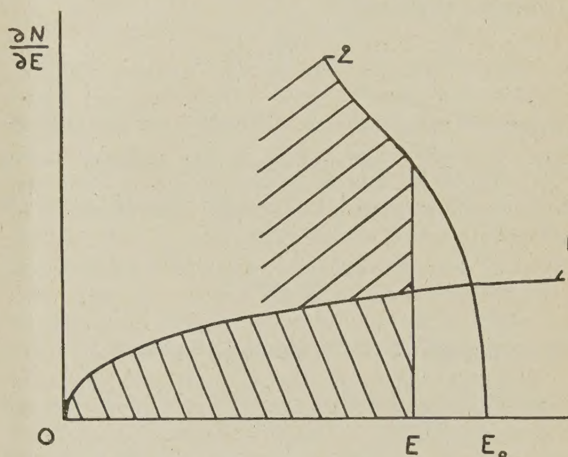


Fig. 4. — Bandes qui se chevauchent.

et β comme des constantes. Un calcul plus exact (Bardeen [11]) montre que α est proportionnel à $E^{-\frac{1}{2}}$.

La formule (1) donne alors

$$S = \frac{\pi^2 k^2 T}{6Ee}\left[3 + \frac{Cu - 1}{\frac{C}{u} + 1} + \frac{\frac{\alpha'}{\alpha} - \frac{2C'E}{u}}{\frac{C}{u} + 1}\right]$$
$$= \frac{\pi^2 k^2 T}{6Ee}\left[3 + \frac{Cu^2 - 2C'E}{C + u}\right], \qquad (6)$$

où

$$u = \left(\frac{E}{E_0 - E}\right)^{\frac{1}{2}}, \qquad C = \frac{\beta b}{\alpha a} \qquad \text{et} \qquad C' = C\left(\frac{\mathrm{d}\beta}{\beta\,\mathrm{d}E}\right).$$

Le coefficient C est *positif* et C' est petit, donc S est négatif.

4. Extension aux alliages. — La formule simple du paragraphe 1 pour $\Delta\rho$ n'est plus applicable ici, et nous utilisons la formule (6) pour ΔS, où les paramètres C, C', E_0 et E varient avec la concentration.

Nous utilisons l'approximation des bandes rigides (Jones [12], Mott [13]), donc supposons que dans l'alliage les deux bandes ont même forme et même position relative que dans le métal pur : a, b et E_0 sont alors constants.

L'énergie cinétique E varie avec le nombre moyen d'électrons par atome, c'est-à-dire la concentration de l'alliage, ce qui fait varier rapidement le nombre N_1 de trous positifs, si ceux-ci sont en petit nombre ou ont une masse effective élevée. Nous supposons que la variation de la résistivité $\Delta\rho$ avec E est due beaucoup plus à ce changement du nombre de trous qu'à la diffusion des électrons 2 par les atomes de soluté (*cf.* Mott [10]). Nous pouvons alors négliger la variation de α, β avec la concentration; et le pouvoir thermoélectrique de l'alliage ne dépend que de l'énergie cinétique

$$\frac{\mathrm{d}S}{S\,\mathrm{d}c} = \frac{\mathrm{d}S}{S\,\mathrm{d}E}\,\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}c}.$$

Comme u est grand et C positif, la formule (6) montre que $\frac{\mathrm{d}S}{S\,\mathrm{d}E}$ est une constante *positive*. On en déduit, en effet, quand α et β sont considérés comme constants,

$$\frac{\mathrm{d}S}{S\,\mathrm{d}E} = \frac{A}{E_0 - E} \tag{7}$$

et le coefficient A est évidemment positif :

$$A = \frac{C(u^5 - 2u^3 - 11u) + C^2(4u^4 - 12) - 2u^2}{2u^2(u + 2C)(Cu^2 + u + 3C)}. \tag{8}$$

Ainsi des impuretés de valence plus fortes que le solvant, qui augmentent l'énergie cinétique E, produisent un changement relatif $\frac{\mathrm{d}S}{S}$ positif (exemples : **Pd** Ag, **Pd** Au, probablement **Al** Si). Des impuretés de valence plus faible, qui réduisent E, produisent un $\frac{\mathrm{d}S}{S}$ négatif (probablement **Al** Mg, **Al** Cu). Ceci est en accord pour les alliages d'aluminium avec la règle expérimentale de Crussard [8], comme l'a expliqué Galt.

De plus, $\mathrm{d}S$ doit être proportionnel à $\mathrm{d}E$, donc au produit de la concentration c et de la différence Z des valences des deux constituants. Le tableau III donne les valeurs de $B = -\frac{\mathrm{d}S}{Zc}$ pour les alliages d'aluminium, d'après les mesures de Crussard.

B est bien à peu près le même pour les éléments non de transition. Les assez fortes valeurs de $\mathrm{d}S$ pour le titane et le zirconium pourraient s'expliquer si ces éléments se dissolvaient dans l'aluminium avec une couronne d complète. On sait que les règles d'Hume-Rothery semblent indiquer que le nickel, le cobalt, le fer et peut-être le manganèse et le chrome se dissolvent de cette façon dans l'aluminium, quand ils sont à faible teneur, les électrons supplémentaires étant soustraits à la bande de conduction (Raynor [14]). Et ces « valences négatives » semblent confirmées par le fait que ces éléments se présentent à l'analyse de la structure par les rayons X comme de gros ions ayant plus que leur part d'électrons (Taylor [15]). Il serait intéressant d'étudier de la même façon les alliages Al Ti.

TABLEAU III.

Pouvoir thermoélectrique des alliages d'aluminium.
($\mathrm{d}S$ en μV/O à 600° C).

	$\frac{\mathrm{d}S}{c}$.	Δx.	Z.	B.
Mg	45	6,5	—1	45
Si	— 33	0,8	1	33
Ti	320	–	(—9)	(35,5)
Cr	— 285	–	–	–
Mn	—1 100	—7,5	–	–
Fe	— 995	–	–	–
Ni	— 91,5	–	–	–
Cu	40	7,0	—2	20
Zr	(186)	–	(—9)	(20)
Sn	— 18,5	–	1	18,5
W	— 118	–	–	–

Nous pouvons enfin déduire de la valeur du facteur $B = -\frac{\mathrm{d}S}{Zc}$, le nombre N_1 de trous dans la bande 1. En effet, dans l'approximation des bandes rigides utilisée ici, le nombre d'électrons supplémentaires par atome introduits avec l'élément dissous est

$$\mathrm{d}N = Zc = \mathrm{d}N_2 - \mathrm{d}N_1$$
$$= 1{,}5\left[aE^{\frac{1}{2}} + b(E_0 - E)^{\frac{1}{2}}\right]\mathrm{d}E.$$

D'où

$$\left[1 + \frac{a}{b}\left(\frac{N_2}{N_1}\right)^{\frac{1}{3}}\right]N_1 = -\frac{2AS}{3B}. \tag{9}$$

Soit maintenant p l'excès d'électrons 2 sur le nombre de trous 1 :

$$p = N_2 - N_1;$$

p est l'excès du nombre d'électrons de valence par atome du métal de base sur le nombre d'électrons que la première zone peut contenir. Dans l'aluminium, par exemple, $p = 3 - 2 = 1$. Introduisant p dans (7), on a finalement pour le nombre N_1 de trous positifs

$$\left[1 + \frac{a}{b}\left(p + \frac{1}{N_1}\right)^{\frac{1}{3}}\right]N_1 = -\frac{2AS}{3B}. \tag{10}$$

Le rapport $\left(\frac{a}{b}\right)^{\frac{2}{3}}$ est celui des masses effectives des électrons et des trous positifs. Nous traiterons deux cas limites, seuls intéressants dans la pratique :

1er CAS : TROUS NOMBREUX, MAIS LENTS. — C'est le cas des éléments de transition. N_1 est fini et $\frac{a}{b}$ petit. Par suite,

$$\frac{a}{b}\left(p+\frac{1}{N_1}\right)^{\frac{1}{3}} \ll 1 \quad \text{et} \quad N_1 \simeq -\frac{2AS}{3B}.$$

Comme dans ce cas la constante $C = \frac{\beta b}{\alpha a}$ est grande, la formule (7) montre que $A \simeq 1$. Finalement

$$N_1 \simeq -\frac{2S}{3B}. \tag{11}$$

Le tableau IV donne les valeurs ainsi obtenues pour N_1 pour trois alliages typiques. Les valeurs de S sont prises chez Borelius [16]; B est déduit des valeurs dS (c) données par Mott et Jones [5], Landolt et Börnstein [6] et les Tables des constantes physiques [17].

TABLEAU IV.

Calcul du nombre N_1 de trous positifs
(θ, température de mesure).

	θ (°C).	B (μV/O).	S (μV/O).	Ni calculé.	Ni mesuré.
Ni Cu......	100	(50)	—21,6	(0,3)	0,6
Pd Ag.....	900	104	—40	0,25	0,55
Pt Au......	18	25	— 5,1	0,15	0,55

L'accord avec les nombres expérimentaux déduits de mesures magnétiques (dernière colonne) est grossier. Il nous invite cependant à étudier un autre cas limite, qui s'applique sans doute aux alliages d'aluminium.

2e CAS : PEU DE TROUS. — N_1 est supposé petit; a et b du même ordre de grandeur. La formule (9) se réduit alors à

$$N_1^{\frac{2}{3}} \simeq -2\frac{b}{a}\frac{AS}{3B}.$$

Comme ici $u = \left(\frac{bN_2}{aN_1}\right)^{\frac{1}{3}}$ est petit, la formule (7) montre que $A \simeq \frac{1}{2}$. D'où

$$N_1^{\frac{2}{3}} \simeq -\frac{bS}{3aB} \simeq -\frac{S}{3B}. \tag{12}$$

Pour les alliages d'aluminium, nous avons trouvé

$$B \simeq 40 \ \mu\text{V/O}$$

à 600° C (*cf.* tableau III). Comme $S \simeq -5\ \mu$V/O à cette température (Borelius, *loc. cit.*), nous avons

$$N_1 \simeq 0{,}01.$$

Nous insistons sur ce que ce chiffre n'est qu'un ordre de grandeur. Mais l'existence d'un petit nombre de trous positifs dans la bande S est en accord avec l'analyse de ce métal par Matyas [18] et ne contredit pas l'étude plus récente de Leigh [19].

Notons enfin que les éléments de transition (Ni, Co, Fe, etc.) donnent une forte variation négative du pouvoir thermoélectrique, tant dans l'aluminium que dans le cuivre ou l'or. Les théories simples exposées ci-dessus n'expliquent pas cette variation. Peut-être l'approximation de Born sur laquelle elles sont fondées n'est-elle pas suffisante dans ce cas et faut-il invoquer un mécanisme analogue à l'effet Ramsauer Townsend dans la diffusion par les gaz (Mott et Massey [20]).

L'auteur tient à remercier M. Tessier du Cros pour la correction d'une erreur dans la formule [5].

Manuscrit reçu le 8 juin 1953.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] MOTT N. F. et JONES H. — *Metals and Alloys*, Oxford, 1936, p. 311.
[2] FRIEDEL J. — *Phil. Mag.*, 1952, **43**, 153.
[3] MOTT N. F. et JONES H. — *Metals and Alloys*, Oxford, 1936, p. 86 et 293.
[4] SMIT J. — *Physica*, 1952, **18**, 587.
[5] MOTT N. F. et JONES H. — *Metals and Alloys*, Oxford, 1936, p. 312.
[6] LANDOLT H. H. et BÖRNSTEIN R. — Tabellen, Berlin, 1931.
[7] LINDE J. O. — *El. Eig. verd. Leg. Kup., Sil., Goldes*, Diss. Stockholm, 1939.
[8] CRUSSARD C. — *Bristol Conf. Rep.*, 1948, p. 119.
[9] GALT J. K. — *Phil. Mag.*, 1949, **40**, 309.
[10] MOTT N. F. — *Proc. Roy. Soc.*, 1936, A **156**, 368.
[11] BARDEEN J. — *Phys. Rev.*, 1937, **52**, 688.
[12] JONES H. — *Proc. Roy. Soc.*, 1934, **144** A, 225.
[13] MOTT N. F. — *Proc. Phys. Soc.*, 1935, **47**, 571.
[14] RAYNOR G. V. — *Progr. Met. Phys.*, 1949, **1**, 1.
[15] TAYLOR W. H. — Abingdon Conf., 1952 (sous presse).
[16] BORELIUS G. — *Hand. Metall.*, Leipzig, 1935, p. 400.
[17] *Tables des Constantes physiques*, Paris, 1913.
[18] MATYAS Z. — *Phil. Mag.*, 1949, **40**, 324.
[19] LEIGH R. S. — *Phil. Mag.*, 1951, **42**, 139 et 876.
[20] MOTT N. F. et MASSEY H. S. W. — *Atomic Collisions*, Oxford, 1949, p. 200.

APPLICATION DU MODÈLE DE L'ATOME LIBRE A L'ATOME MÉTALLIQUE

Par T. G. OWE BERG,
Avesta, Suède.

Sommaire. — Le modèle de l'atome libre est appliqué à l'atome métallique en tenant compte de l'influence des atomes voisins et du recouvrement des orbites électroniques par une correction de la constante d'écran (shielding constant). A partir des formules de Slater pour l'énergie électronique et pour les rayons des orbites électroniques, on calcule le recouvrement des orbites $3d$ par les orbites $4s$, le nombre d'électrons $3d$ célibataires et celui d'électrons de liaisons ainsi que l'énergie de cohésion pour quelques métaux de transition.

L'atome libre, dans un gaz, par exemple, a une configuration électronique, qui ne dépend que des conditions inhérentes à l'atome lui-même, bien connue par les observations spectroscopiques. Du point de vue théorique la configuration électronique de l'atome libre est relativement simple, bien que les difficultés mathématiques en vue d'une théorie précise soient insurmontables. Or, Slater [1] a donné des formules approximatives pour l'énergie électronique et pour les rayons de densité électronique maximum dans les diverses couches électroniques, où il est tenu compte de l'influence des électrons voisins, à savoir de ceux entre l'électron considéré et le noyau, par la constante d'écran (shielding constant).

Le modèle atomique primitif de Bohr a été modifié sur plusieurs points. Ainsi, on a abandonné l'idée que les électrons circulent sur des orbites exactes au profit de celle que les orbites représentent la probabilité maxima de trouver un électron, c'est-à-dire qu'elles sont les courbes de densité électronique maxima. Cependant, ces maxima sont tellement prononcés qu'on peut garder l'ancienne notion primitive d'orbites électroniques dans certains cas au moins. Avec cette réserve nous pouvons donc calculer, à partir des formules de Slater, les rayons des orbites électroniques dans les diverses couches électroniques d'un atome libre.

Ces formules ne s'appliquent pas immédiatement à un atome métallique, parce que les atomes sont si proches l'un de l'autre que leurs orbites électroniques se recouvrent. La configuration électronique dans le métal doit donc être différente de celle dans l'atome libre. Pour cette raison on a tout à fait abandonné la notion d'orbites électroniques dans la physique des métaux et l'on regarde plutôt les électrons comme un « gaz » ou comme un ensemble électronique commun au métal entier. Or, il est possible d'employer le modèle de l'atome libre pourvu qu'on tienne compte des électrons des atomes voisins par une correction de la constante d'écran, ce qu'on va démontrer dans ce qui suit pour quelques métaux de transition. D'une importance particulière est le recouvrement entre des orbites $3d$ et $4s$.

Dans l'atome libre, le nombre S^0 des électrons $3d$ célibataires est un nombre entier et plus grand que celui S de l'atome métallique. Le fait que $S < S^0$ ne s'explique que par l'entrée d'électrons $4s$ des voisins dans la couche $3d$, où ils couplent une part des électrons $3d$, à savoir $S^0 - S$ électrons. Cela s'exprime par un modèle où les orbites $4s$ des atomes voisins recouvrent les orbites $3d$. Du degré de ce recouvrement on peut déduire le nombre des électrons $3d$ célibataires par un simple calcul géométrique.

Les formules de Slater sont

$$\left.\begin{aligned} r_{3d} &= \frac{4,81}{Z - \sigma_{3d}}\ \text{Å}, \\ r_{4s} &= \frac{7,31}{Z - \sigma_{4s}}\ \text{Å}; \end{aligned}\right\} \qquad (1)$$

$$\left.\begin{aligned} \sigma_{3d} &= 18 + 0,35(n_{3d} - 1) = 17,65 + 0,35\,n_{3d}, \\ \sigma_{4s} &= 0,35(n_{4s} - 1) + 0,85(Z - 10 - n_{4s}) + 10 \\ &= 0,85\,Z + 1,15 - 0,50\,n_{4s}; \end{aligned}\right\} \qquad (2)$$

où Z est le nombre atomique égal au nombre total d'électrons, σ est la constante d'écran et n_{3d}, n_{4s} sont les nombres d'électrons $3d$ et $4s$ respectivement. En portant dans (1) les valeurs de (2) nous obtenons

$$\left.\begin{aligned} r_{3d} &= \frac{4,81}{Z - 17,65 - n_{3d}}, \\ r_{4s} &= \frac{7,31}{0,15\,Z + 8,85 - 0,50\,n_{4s}}. \end{aligned}\right\} \qquad (3)$$

Pour l'atome libre du fer,

$$Z = 26, \qquad n_{3d} = 6, \qquad n_{4s} = 2$$

et, d'après (3),

$$r_{3d} = 0,770\ \text{Å}, \qquad r_{4s} = 1,949\ \text{Å}.$$

La distance D entre les voisins les plus proches dans le réseau est $D = 2{,}476$ Å à 20°. Alors,

$$r_{3d} + r_{4s} = 2{,}719 > D.$$

Si r_{3d} et r_{4s} ont les mêmes valeurs dans le métal et dans l'atome libre (première approximation), les orbites 3 d et 4 s se recouvrent comme il est montré dans la figure 1 a. Le degré de recouvrement est déterminé par l'angle ϑ,

$$\cos\frac{1}{2}\vartheta = \frac{D^2 + r_{4s}^2 - r_{3d}^2}{2Dr_{4s}}. \qquad (4)$$

Avec les valeurs données plus haut on trouve $\cos\frac{1}{2}\vartheta = 0{,}9675$, $\vartheta = 29{,}30°$. L'orbite 4 s recouvre donc l'orbite 3 d par la fraction $\frac{\vartheta}{2\pi} = \frac{29{,}30}{360}$ de sa circonférence.

Nous faisons maintenant les hypothèses suivantes :

1° Le recouvrement entre des orbites 4 s et 4 s n'a aucun effet sur la valeur de σ_{4s}.

2° Le recouvrement entre des orbites 4 s et 3 d n'a aucun effet sur la valeur de σ_{4s}.

3° Le recouvrement entre des orbites 4 s et 3 d influence la valeur de σ_{3d} par les électrons recouvrant 4 s de la même façon que le font les électrons 3 d.

Dans ces conditions r_{4s} reste constant et indépendant des voisins. En particulier, r_{4s} a la même valeur dans l'atome métallique et dans l'atome libre.

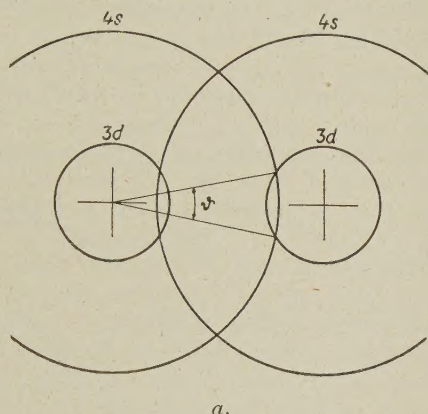


Fig. 1 a. — Les orbites 3d et 4s de deux atomes du fer dans la première approximation.

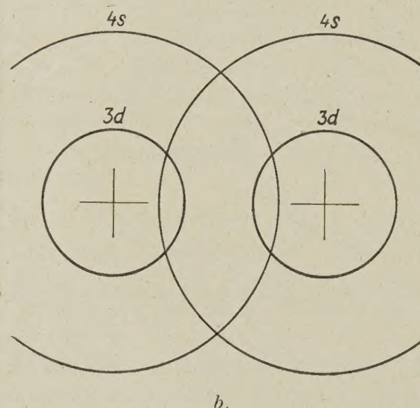


Fig. 1 b. — Les orbites 3d et 4s de deux atomes du fer dans la quatrième approximation.

Nous pouvons maintenant calculer la valeur de r_{3d} par approximations successives. Le recouvrement donne avec deux électrons 4 s par atome et huit atomes voisins à la distance D (les atomes plus lointains ne donnent aucun recouvrement) un accroissement :

$$\Delta n = 2 \times 8 \times \frac{29{,}30}{360} = 1{,}30$$

du nombre des électrons 3 d. Il faut donc remplacer $n_{3d} = 6$ par $n_{3d} = 6 + 1{,}30 = 7{,}30$ dans la formule de σ_{3d}. On trouve ainsi

$$r_{3d} = 0{,}831, \qquad \vartheta = 33{,}45°, \qquad \Delta n = 1{,}49.$$

En répétant les calculs on obtient les valeurs données dans le tableau I pour les approximations successives.

Pour l'atome libre on a $S^0 = 4$. A 0° K, $S_0 = 2{,}22$. A 293° K, S est plus grand, soit $S = 2{,}3$. Alors, les valeurs correctes sont $n_{3d} = 7{,}7$, $\Delta n = 1{,}7$. La valeur de Δn calculée est donc trop petite de 10 pour 100. L'accord est donc très bon, en effet, aussi bon que dans l'application des formules de Slater à des atomes libres [1]. La figure 1 b montre les orbites 3 d et 4 s d'après la dernière approximation dans le tableau I.

TABLEAU I.

Fe : $Z = 26$, $3d^6 4s^2$, $D = 2{,}476$ Å, $r_{4s} = 1{,}949$ Å.

Approximation.	n_{3d}.	r_{3d}.	ϑ.	Δn.
1.............	6	0,770	29°,30	1,30
2.............	7,30	0,831	33,45	1,49
3.............	7,49	0,839	34,13	1,52
4.............	7,52	0,841	34,23	1,52

Le tableau II donne le calcul correspondant pour le cobalt.

Avec $S^0 = 3$, $S_0 = 1{,}72$, $S_{293} = 1{,}8$, on a $\Delta n = 1{,}2$. La valeur de Δn calculée est donc trop grande de 23 pour 100. La figure 2 montre les orbites 3 d et 4 s de deux atomes Co voisins d'après la cinquième approximation.

TABLEAU II.

Co : $Z = 27$, $3d^7 4s^2$, $D = 2,500$ Å, $r_{4s} = 1,874$ Å.

Approximation.	n_{3d}.	r_{3d}.	$\mathfrak{S}$.	Δn.
1.............	7	0,697	16°,23	1,08
2.............	8,08	0,738	20,67	1,38
3.............	8,38	0,749	21,80	1,45
4.............	8,45	0,753	22,18	1,48
5.............	8,48	0,754	22,23	1,48

Pour Mn, Cr, V les calculs ne convergent pas. Dans ces cas il ne faut pas seulement tenir compte des

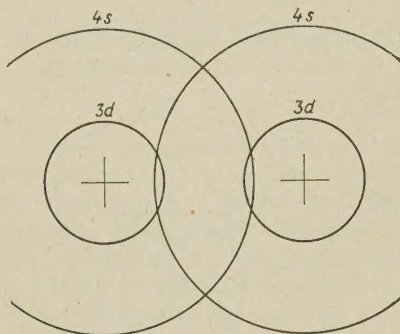


Fig. 2. — Les orbites $3d$ et $4s$ de deux atomes du cobalt.

voisins les plus proches mais aussi des voisins plus lointains, aux deux ou trois distances supérieures les plus voisines. En outre, l'orbite $3\,d$ est aussi

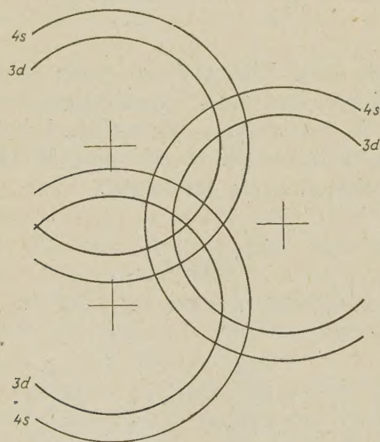


Fig. 3. — Les orbites $3d$ et $4s$ de trois atomes du chrome, $3d^4\,4s^2$ aux distances $D_1 = 2,493$ Å, $D_2 = 2,879$ Å.

recouverte par les orbites $3\,d$ des voisins les plus proches. Par conséquent, le nombre n_{3d} serait plus grand que le nombre maximum, $n_{3d} = 10$. Nous en conclurons que ces métaux, si l'on peut les regarder tout à fait comme des métaux de transition dans l'état métallique, doivent avoir une couche $3\,d$ remplie dans l'état métallique. Par contre, il est bien possible qu'ils puissent avoir des électrons $3\,d$ célibataires dans des alliages à distances atomiques plus grandes ou à rayons $3\,d$ et $4\,s$ plus petits de l'autre composant. La figure 3 montre les orbites $3\,d$ et $4\,s$ d'un atome du chrome, $3\,d^4\,4\,s^2$, avec celles des deux voisins les plus proches.

Évidemment, pour des atomes à couche $3\,d$ remplie il n'y a aucun recouvrement des orbites $3\,d$ par des orbites $4\,s$ dans le métal. La figure 4 montre les orbites $3\,d$ et $4\,s$ de deux atomes de zinc voisins.

On peut aussi calculer directement le nombre n_{3d} des formules de Slater pour l'énergie électronique. Comme σ_{4s} est indépendant du recouvrement, les électrons $4\,s$ donnent une contribution constante à l'énergie électronique de configuration, indépendamment du recouvrement. La contribution des électrons $3\,d$ est

$$V_{3d}^{*} = -\frac{1}{9}\,n_{3d}[Z - 18 - 0,35(n_{3d} - 1)]^2. \qquad (5)$$

La différentiation de cette formule par rapport

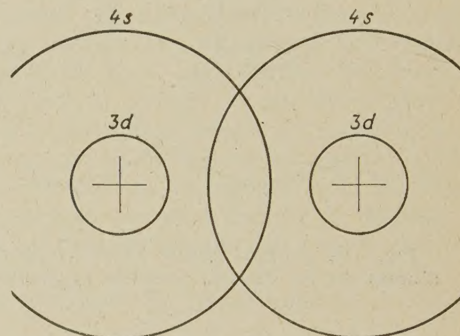


Fig. 4. — Les orbites $3d$ et $4s$ de deux atomes du zinc, $3d^{10}4s^2$.

à n_{3d} nous donne la valeur de n_{3d} au minimum de V_{3d} à 0° K,

$$n_{3d} = \frac{Z - 17,65}{1,05}. \qquad (6)$$

Cette formule permet de calculer les valeurs données dans le tableau III de n_{3d} et S_0.

TABLEAU III.

Métal.	Z.	n_{3d}.	S_0.	$S_{0\,\text{exp}}$.
Fe................	26	7,95	2,05	2,22
Co................	27	8,90	1,10	1,72
Ni................	28	9,85	0,15	0,60

L'accord est donc encore satisfaisant. Évidemment, la formule (5) ne s'applique plus quand les orbites $3\,d$ des voisins se recouvrent.

En principe, il semble possible à calculer le recouvrement par la formule (6) puis, par les formules (3) et (4) la valeur D de la distance atomique corres-

pondante. Il faut observer, cependant, que les formules (5) et (6) ne tiennent pas compte des forces interatomiques. Aussi, les formules de Slater ne sont pas assez exactes, surtout pour des recouvrements faibles.

Une particularité de la formule citée pour l'énergie électronique est que l'énergie configurationnelle des électrons 4 *s* est indépendante du recouvrement des orbites 4 *s*. Aussi, V_{3d} est indépendant du spin. Il faut donc distinguer entre deux effets, à savoir : 1° la distribution des électrons sur les diverses orbites et 2° le couplage des spins. Dans une Communication précédente [2] nous avons démontré que les électrons 3 *d* couplés par le recouvrement contribuent autant par électron à l'énergie de cohésion que les électrons 4 *s*. Nous trouvons ici aussi que l'énergie de cohésion ne dépend pas de la configuration électronique elle-même mais des couplages de spins seulement. Le fait que le recouvrement soit plus grand ou plus petit ne joue aucun rôle : le nombre d'électrons 4 *s* par atome est toujours 2 et le nombre de couplages des spins par atome par les électrons 4 *s* est aussi toujours 2. (Bien entendu s'il y a deux électrons 4 *s*, seul cas considéré dans ce qui précède.)

Nous avons aussi trouvé [2] que S augmente avec la température et que l'énergie apportée réduit d'abord la contribution des électrons 3 *d* à l'énergie de cohésion en réduisant le nombre d'électrons 3 *d* couplés par recouvrement. Les deux électrons 4 *s* donnent donc une contribution constante à l'énergie de cohésion jusqu'à ce que la contribution des électrons 3 *d* soit supprimée par l'énergie thermique apportée. Cela n'arrive qu'à des températures très élevées : pour le nickel $S = 1$ à la température de fusion [2].

Par la formule (5) nous pouvons calculer la contribution L_{3d} des électrons 3 *d* à l'énergie cohésive comme la différence entre la valeur de V_{3d} pour l'atome métallique et celle pour l'atome libre. Il faut se souvenir, cependant, que cette différence d'énergie est partagée par les voisins les plus proches. Avec les valeurs expérimentales de n_{3d} nous trouvons ainsi les valeurs données dans le tableau IV, V_{3d} en unités de Rydberg, L_{3d} en kilocalories par atome-gramme.

TABLEAU IV.

Métal		Fe.	Co	Ni.	Cu.
Z		26	27	28	29
Atomes libres	n_{3d}	6	7	8	9
	V_{3d}	26,1	37,1	50,3	67,2
Atomes métalliques	n_{3d}	7,78	8,72	9,40	10
	V_{3d}	27,4	38,5	52,1	68,5
Nombre de voisins		8	12	12	12
L_{3d} de (5)		51	36	35	31
L_{3d} observé		47	35	35 / 48	31

Les valeurs « observées » dans le tableau IV sont les valeurs mesurées de l'énergie cohésive totale diminuées de 50, la contribution des deux électrons 4*s* [2].

En calculant le degré de recouvrement nous avons traité les orbites comme planes et dans des plans parallèles. Mais les atomes étant localisés dans des directions différentes, les plans ne peuvent être parallèles que par paires. Le recouvrement se fait donc entre deux orbites à la fois et entre les divers voisins alternativement de façon que sa moyenne dans le temps prend la valeur calculée. Quand une orbite 4 *s* recouvre une orbite 3 *d* et que les électrons 4 *s* entrent ainsi dans l'orbite 3 *d* ils perdent, évidemment, leur caractère d'électrons 4 *s*. Dans les orbites recouvertes on ne peut pas distinguer entre électrons 4 *s* et électrons 3 *d*. Ainsi croît, par l'effet du recouvrement, le nombre effectif d'électrons 3 *d* sans que le nombre d'électrons 4 *s* soit réduit. Cela revient à dire que les électrons 4 *s* couplent une partie (au nombre de $S^o - S$) des électrons 3 *d* non couplés par d'autres électrons 3 *d*. De cela proviennent deux effets du recouvrement [2].

1° $S^o - S$ électrons 3 *d* sont couplés et le moment magnétique est réduit de $\mu(S^o - S)$.

2° Les spins des électrons 4 *s* sont couplés non seulement par les spins d'autres électrons 4 *s* mais aussi par les spins des $S^o - S$ électrons 3 *d*, et le nombre d'électrons de liaison est augmenté de $S^o - S$.

Les porteurs du ferromagnétisme étant les électrons 3 *d* célibataires, une condition nécessaire pour le ferromagnétisme à 0° K, c'est-à-dire pour $S_0 > 0$, est que $S^o > 0$. Mais comme $S_0 < S^o$, cette condition n'est pas suffisante. Il faut aussi, pour que $S_0 > 0$, que le recouvrement soit assez faible. Les conditions nécessaires et suffisantes sont donc

$$S^o > 0, \qquad \Delta n_{3d} < S^o.$$

Dans la quatrième période la première condition exclut les métaux à $Z > 29$, la seconde ceux à $Z < 25$. Pour des valeurs de Z fractionnelles des alliages les limites de Z pour le ferromagnétisme ont été discutées ailleurs [2]. On a trouvé que le ferromagnétisme n'existe que dans le domaine $24{,}36 \leqq Z \leqq 28{,}61$ dans la quatrième période.

Pour les métaux des cinquième et sixième périodes les rayons sont plus grands, étant proportionnels au carré du nombre quantique principal. Par conséquent, les recouvrements sont plus grands, bien que les distances atomiques aussi soient plus grandes que dans la quatrième période. Néanmoins, ils ont des moments magnétiques égaux à ceux des métaux de la quatrième période correspondants, dans leurs alliages à teneurs faibles avec ceux-ci [2]. Cela est en conformité avec les formules (5) et (6), mais apparemment contraire au calcul du recouvrement des formules (3) et (4). Il est évident, cependant,

que les électrons dans des orbites se recouvrant doivent avoir, dans l'orbite commune, le même nombre quantique principal. Par conséquent, les nombres quantiques 5 et 6 sont, effectivement, réduits à 4 dans les alliages à teneurs faibles avec des métaux de la quatrième période, tandis que le nombre quantique 4 est élevé à 5 ou 6 respectivement dans les alliages à teneurs fortes.

Le travail dont le résultat est rapporté dans cette Communication a été fait dans le Laboratoire d'Avesta Jernverks AB, Suède. Nous tenons à exprimer notre gratitude à la Direction d'Avesta Jernverks AB pour bien vouloir nous donner l'autorisation de la publier.

Manuscrit reçu le 13 février 1953.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] SLATER J. C. — *Phys. Rev.*, 1930, **36**, 57.

[2] OWE BERG T. G. — *J. Physique Rad.*, 1951, **12**, 418.

LE JOURNAL DE PHYSIQUE ET LE RADIUM. TOME 14, NOVEMBRE 1953, PAGE 570.

SUR LE SPECTROMÈTRE MAGNÉTIQUE A RAYONNEMENTS ÉLECTRONIQUES.

Par MITSUO SAKAI,
Laboratoire de Chimie nucléaire du Collège de France.

Sommaire. — Le présent exposé est consacré à la présentation d'une méthode générale de comparaison des caractéristiques des spectromètres magnétiques. A titre d'exemple de cette méthode, on étudie trois types de spectromètres : spectromètre à lentille magnétique, spectromètre à focalisation semi-circulaire et spectromètre à orbites spirales. On peut ainsi déterminer les grandeurs et les angles limites de la source pour les conditions optima en fonction de la largeur à mi-hauteur $W_{\frac{1}{2}}$ et en fonction de la grandeur caractéristique de l'appareil, c'est-à-dire la valeur du rayon de courbure de l'orbite sur le plan perpendiculaire à la direction du champ magnétique. D'après ces valeurs déterminées, on pourrait également conclure les choses suivantes :

Si le corps radioactif a une activité spécifique donnée et si le pouvoir séparateur et la grandeur caractéristique de l'appareil sont fixés, le spectromètre à orbites spirales a une luminosité environ $W_{\frac{1}{2}}^{-\frac{1}{2}}$ fois plus grande que les autres, le spectromètre à focalisation semi-circulaire a une luminosité aussi grande que les pectromètre à lentille magnétique, l'efficacité, c'est-à-dire le rapport de la luminosité à l'activité totale, est respectivement : $0{,}212\, W_{\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}}$; $0{,}123\, W_{\frac{1}{2}}$ et $0{,}077\, \varkappa\, W_{\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}}$ pour ces trois spectromètres, et finalement la luminosité par rapport à l'unité d'énergie magnétique conservée dans le volume du spectromètre est respectivement :

$$21{,}6\,\frac{W_{\frac{1}{2}}^{\frac{5}{2}}}{\rho H^2},\quad 18{,}4\,\frac{W_{\frac{1}{2}}^{\frac{4}{2}}}{\rho H^2}\quad \text{et}\quad 3{,}4\varkappa\,\frac{W^{\frac{3}{2}}}{\rho H^2}.$$

1. **Introduction.** — On a employé depuis longtemps soit le spectromètre à lentille magnétique, soit le spectromètre à focalisation semi-circulaire pour mesurer la distribution de la quantité de mouvement. Un grand nombre [1] d'articles concernant le développement de ces appareils et l'examen de leurs caractéristiques ont récemment paru, répondant à un grand besoin d'études sur les spectres β et sur la détermination des niveaux nucléaires avec une grande précision à l'aide du spectre des photoélectrons produits par les rayons γ; il y a également un certain nombre [2] d'articles concernant la comparaison de ces deux types de spectromètres.

Mais nous n'avons jusqu'à présent aucune étude qui étende cette comparaison au spectromètre à orbites spirales qui a été construit pour la première fois par Miyamoto [3] dont la théorie a été développée par Iwata, Miyamoto et Kotani [4]. Cependant, quelques expériences ont montré que ce spectromètre était efficace dans certains cas [5]. Il nous semble donc intéressant de confronter les

caractéristiques de ces trois types de spectromètres en utilisant une méthode plus générale que les méthodes précédentes.

2. Description théorique de la méthode. — Si l'on met une source émettant des particules chargées dans un champ magnétique, les particules ayant une certaine quantité de mouvement forment un groupe de trajectoires et dans certains endroits spéciaux de l'espace la densité de ces trajectoires est en général plus grande que dans les autres. Donc si l'on place un récepteur dans un de ces endroits et si l'on dispose un système de fentes autour de la source de telle manière que l'on puisse choisir seulement les particules qui arrivent à cet endroit, on obtient un système de spectromètre magnétique. On choisit une trajectoire particulière parmi ce groupe de trajectoires et on la désigne sous le nom de : *trajectoire standard*. Le point de départ et la direction initiale d'une particule qui décrit la trajectoire standard sont désignés respectivement sous le nom de : *point standard* et de : *direction standard*.

Nous considérons le cas où une particule ayant une quantité de mouvement p décrit la trajectoire standard dans le champ magnétique H et arrive au récepteur. Dans ce cas, pour qu'une particule arrive au récepteur en sortant d'un point différent du point standard dont les composantes de distance sont respectivement ξ, η et ζ et en sortant dans une direction différente de la direction standard avec les angles α et β, il faut la soumettre à un champ magnétique d'intensité $H + \Delta H$. Cette variation ΔH est exprimée, en général, par l'expression suivante en supposant que le récepteur ait une courbe spaciale désignée sous le nom de : *ligne de récepteur* pour laquelle les particules qui y arrivent sont comptées totalement, et que ξ, η, ζ, α et β soient des quantités très petites

$$\frac{\Delta H}{H} = -\varepsilon = g_1\xi + g_2\eta + g_3\zeta + g^1\alpha + g^2\beta + g_{11}\xi^2 + g_{12}\xi\eta + \ldots + g_1^1\xi\alpha + \ldots \quad (1)$$

Autrement dit, si l'on considère les particules qui sortent de divers points et dans diverses directions comme des particules qui sortent du point standard et dans la direction standard, on obtient un groupe de particules qui a, en apparence, une distribution de quantité de mouvement p'. Et p' a la relation suivante avec H :

$$\frac{p' - p}{p} = \frac{\Delta p}{p} = \frac{\Delta H}{H} = -\varepsilon. \quad (2)$$

On désigne p' sous le nom de : *quantité de mouvement effective*.

On représente les grandeurs de la source par $\pm\xi_0$, $\pm\eta_0$ et $\pm\zeta_0$ et les angles limites du système de fentes par $\pm\alpha_0$ et $\pm\beta_0$. Pour obtenir les conditions optima, on doit les choisir de telle sorte que le nombre des particules qui passent par le système de fentes soit le plus grand possible et qu'en même temps l'étalement de la distribution de p' soit le plus petit possible. On désigne le nombre de particules qui passent par le système de fentes sous le nom de : *quantité transmise*.

Dans l'expression (1), les coefficients g_i, ... seraient les fonctions du point standard, de la direction standard et de la distribution d'intensité du champ magnétique. Le problème de la focalisation consiste donc à rendre ces coefficients aussi petits que possible. Dans ce cas, si les coefficients de ξ, η et ζ sont égaux à zéro, on obtient la focalisation de position et si les coefficients de α et β sont égaux à zéro, on obtient la focalisation d'angle.

Dans la formule (1), il faut remarquer qu'on ne peut pas réduire à zéro tous les coefficients des termes du 1er ordre de puissance g_i, ... Dans le présent exposé, on ne discute la caractéristique de convergence que jusqu'au 2e ordre, c'est-à-dire qu'on ne considère que jusqu'aux coefficients g_{ij}, g^{ij} et g_j^i.

Or l'équation (1) détermine une surface dans l'espace (ξ, η, ζ, α et β) dont le paramètre est ε. Par conséquent, le nombre de particules ayant la quantité de mouvement effective $p(1-\varepsilon)$ est calculé en général par l'intégrale de volume suivante qui n'est qu'un calcul du volume compris entre deux surfaces déterminées par deux paramètres ε et $\varepsilon + d\varepsilon$ avec les conditions limites appropriées

$$I(\varepsilon)\,d\varepsilon = \int f(\xi, \eta, \zeta, \alpha, \beta)\,d\xi\,d\eta\,d\zeta\,d\alpha\,d\beta. \quad (3)$$

Dans ce cas et dans les discussions suivantes, le nombre des particules émises par unité de surface, par unité d'angle solide et par unité de temps est supposé égal à 1.

La courbe $I(\varepsilon)$ exprimée dans la formule (3) représente dans le sens physique le spectre d'une raie monocinétique mesuré par un récepteur de fente très mince et la surface formée par la courbe $I(\varepsilon)$ et l'abscisse est égale à la quantité transmise. On désigne cette courbe sous le nom de : *courbe caractéristique de la source*.

Jusqu'ici, on a considéré le récepteur comme une courbe. Mais le récepteur actuel a une fente limitée. Par conséquent, même quand les particules sortent monocinétiquement le long de la direction standard, leur probabilité de capture par le récepteur serait étendue dans un certain domaine de l'intensité du champ magnétique. On désigne la courbe de variation de cette probabilité sous le nom de : *courbe caractéristique du récepteur*.

Donc pour obtenir le spectre théorique d'une raie monocinétique, on déplace la courbe caractéristique du récepteur par une quantité correspondant à la variation du champ magnétique et ensuite on multiplie la valeur de l'ordonnée d'un point sur la

courbe caractéristique du récepteur par celle d'un point sur la courbe caractéristique de la source, celui-ci ayant la même abscisse d'intensité du champ magnétique que celui-là. On obtient ainsi une courbe. Si l'on divise la grandeur de la surface formée par cette courbe et l'abscisse par la grandeur de celle formée par la courbe caractéristique de la source et l'abscisse, ce rapport indique la fraction de la quantité transmise qui est captée par le récepteur pour cette intensité de champ magnétique. On désigne ce rapport sous le nom de : *degré de capture*. Si l'on répète ce procédé pour chaque intensité du champ magnétique et si l'on trace une courbe représentant la relation entre le degré de capture et l'intensité du champ magnétique, on obtient le spectre d'une raie. Si l'on désigne le nombre maximum des particules arrivant au récepteur sous le nom de : *luminosité*, elle est exprimée par le produit du degré de capture maximum par la quantité transmise.

La discussion ci-dessus comporte deux approximations : premièrement, on a supposé que l'angle limite était constant en chaque point de la source et, deuxièmement, on a admis que la courbe caractéristique du récepteur restait constante pour la quantité de mouvement effective. Ces deux suppositions peuvent être admises approximativement pour tous les spectres en question.

On peut sommairement résumer la discussion ci-dessus comme suit :

1° On examine l'influence de la grandeur de la source et celle de l'angle limite sur la quantité de mouvement effective et l'on obtient une formule correspondant à l'équation (1);

2° On déduit la formule de la courbe caractéristique du récepteur;

3° On cherche les conditions optima en choisissant convenablement la grandeur et l'angle limite de la source et l'on calcule l'intégrale (3) en employant ces conditions et les conditions limites;

4° À l'aide de la courbe caractéristique de la source et de la courbe caractéristique du récepteur, on calcule le spectre d'une raie et l'on obtient le degré de capture, le pouvoir séparateur et la luminosité; en faisant varier le paramètre de la courbe caractéristique du récepteur, on peut déterminer la valeur des paramètres qui donnerait la luminosité maximum pour un pouvoir séparateur donné;

5° De cette façon, la grandeur de la source, l'angle limite, la largeur du récepteur et la luminosité dans les conditions optima sont déterminés pour chaque spectromètre en fonction des paramètres du pouvoir séparateur. A l'aide de ces relations, on peut connaître les caractéristiques de chaque spectromètre.

3. **Quantité de mouvement effective et courbe caractéristique du récepteur.** — Nous allons comparer le spectromètre à lentille magnétique, le spectromètre à focalisation semi-circulaire et le spectromètre à orbites spirales, en tenant compte des articles de du Mond [6], Geoffrion [7] et Iwata [4]. Le spectromètre à lentille magnétique et le spectromètre à focalisation semi-circulaire sont considérés selon les articles cités ci-dessus comme ceux qui utilisent un champ magnétique uniforme. On prend un système de coordonnées dont l'axe z est parallèle à la direction du champ magnétique (*voir fig.* 1, 2, 3). Dans ces figures, la flèche épaisse et la courbe fine indiquent respectivement la direction standard et la trajectoire standard. Quand on ne peut pas montrer facilement cette dernière, on trace dans la figure une autre trajectoire, que décrit une particule sortant dans une direction un peu différente de la direction standard. Puis les dimensions de la source et celles de l'appareil sont choisies comme on le montre dans les figures pour comparer chaque appareil systématiquement.

1° Spectromètre a lentille magnétique. [6]. — Le point standard est un point O sur l'axe et la source est un disque circulaire de rayon r_0 situé perpendiculairement et concentriquement à l'axe.

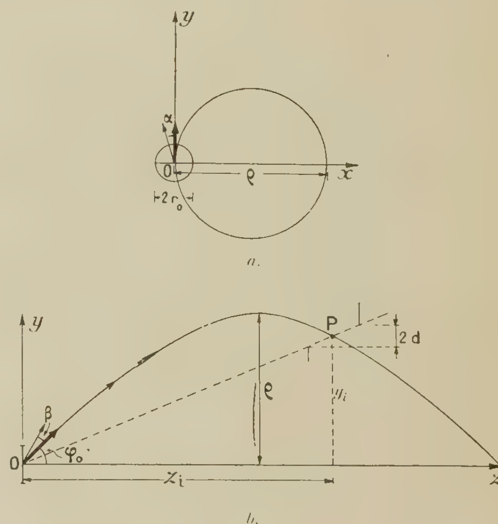


Fig. 1 *a* et *b*. — Spectromètre à lentille magnétique.

On prend un cercle de rayon y_i concentrique à l'axe comme ligne du récepteur pour obtenir une focalisation annulaire. y_i est l'ordonnée du point P où deux trajectoires dont les directions de départ sont un peu différentes s'interceptent. φ_0 est déterminé par le fait que la direction standard est la direction dans laquelle la variation du champ magnétique ΔH est minimum par rapport à la variation de l'angle solide et l'on trouve φ_0 d'environ 45° (*fig.* 1 *a* et *b*).

A. *Quantité de mouvement effective résultant de la*

composante β. — La variation du champ magnétique ΔH nécessaire pour qu'une particule sortant du point O dans la direction $\varphi + \beta$ arrive sur la ligne du récepteur s'écrit :

$$-\frac{\Delta H}{H} = B(\varphi)\left(\frac{1}{2}\sin\varphi.\beta\right)^2, \qquad (4)$$

où $B(\varphi)$ est une fonction de φ qui a été donnée

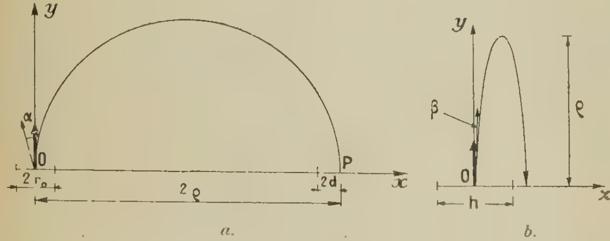


Fig. 2 *a* et *b*. — Spectromètre à focalisation semi-circulaire.

dans l'article [6]. Étant donné $\varphi = 45°$, on a :

$$\varepsilon = \frac{5}{2}\beta^2. \qquad (5)$$

La base de la courbe caractéristique de la source s'écrit donc :

$$A_\beta = \frac{5}{2}\beta_0^2. \qquad (6)$$

B. *Quantité de mouvement effective résultant des composantes* ζ, η *et* ξ. — Dans ce cas, il n'y a pas

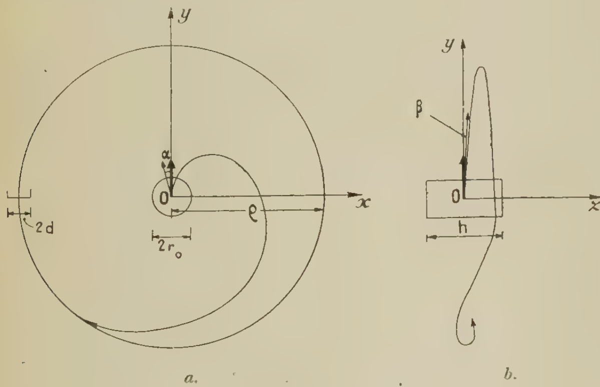


Fig. 3 *a* et *b*. — Spectromètre à orbites spirales.

de composante ζ de la source. La variation du champ magnétique ΔH nécessaire pour qu'une particule sortant du point (ξ, η) dans la direction standard arrive sur la ligne du récepteur est calculée par la relation suivante :

$$y_i = \sqrt{(y_i + \mathrm{d}y_i + \eta)^2 + \xi^2}. \qquad (7)$$

En tenant compte de :

$$\frac{y_i}{\rho} = 0{,}896,$$

ε est exprimé ainsi :

$$\varepsilon = -0{,}56\frac{\eta}{\rho} - (0{,}56)^2\frac{\xi^2}{\rho^2}. \qquad (8)$$

Puisque ξ prend la valeur zéro quand η est égal à r_0, la base de la courbe caractéristique de la source résultant des composantes ξ et η est :

$$A_\eta = \pm 0{,}56\frac{r_0}{\rho}. \qquad (9)$$

C. *Quantité de mouvement effective résultant de la composante* α. — Une particule sortant d'un point A et faisant l'angle α avec la direction du rayon de la source est équivalente au point de vue de la probabilité à une particule sortant d'un point B dans la direction standard (*fig.* 4). Par conséquent, l'influence de cette composante est déjà incluse dans la discussion A.

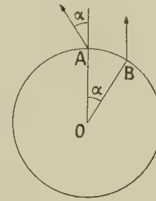


Fig. 4.

D. *Contribution de chaque composante à la quantité de mouvement effective.* — D'après les équations (5) et (8), on a une expression correspondant à la formule (1)

$$-\varepsilon = \frac{\Delta H}{H} = (0{,}56)^2\frac{\xi^2}{\rho^2} + 0{,}56\frac{\eta}{\rho} - \frac{5}{2}\beta^2. \qquad (10)$$

E. *Courbe caractéristique du récepteur.* — Si la ligne du récepteur a la largeur de $2d$, une particule qui a la quantité de mouvement p arrivera au récepteur dans un domaine compris entre $H - \Delta H$ et $H + \Delta H$. Cette variation ΔH est calculée par la relation suivante :

$$\frac{\Delta H}{H} = -\frac{d}{y_i}. \qquad (11)$$

La courbe caractéristique du récepteur est alors donnée par :

$$\left.\begin{array}{ll} J = 1 : & 1{,}12\dfrac{d}{\rho} > \dfrac{\Delta H}{H} > -1{,}12\dfrac{d}{\rho}; \\ J = 0 : & \left|\dfrac{\Delta H}{H}\right| > 1{,}12\dfrac{d}{\rho}. \end{array}\right\} \qquad (12)$$

2° Spectromètre a focalisation semi-circulaire [7]. — Le point standard O et la direction standard sont indiqués dans la figure 2. Une particule ayant la quantité de mouvement p sort le

long de la direction standard dans un champ magnétique H et, en décrivant un demi-cercle, elle intercepte l'axe x au point P. Alors $OP = 2\rho$ et

$$\rho = \frac{p}{eH}. \tag{13}$$

On choisit la ligne du récepteur $x = 2\rho$.

A. *Quantité de mouvement effective résultant des composantes* α *et* β. — On peut voir facilement l'effet des composantes α et β sur la quantité de mouvement effective, c'est-à-dire :

$$\varepsilon = -\frac{\Delta H}{H} = -\frac{\Delta p}{p} = \frac{1}{2}(\alpha^2 + \beta^2). \tag{14}$$

Les bases de la courbe caractéristique de la source de ces composantes s'écrivent respectivement :

$$A_\alpha = \frac{\alpha_0^2}{2}, \tag{15}$$

$$A_\beta = \frac{\beta_0^2}{2}. \tag{16}$$

Dans ce cas, on doit remarquer que la longueur dans la direction z de la source et celle du récepteur satisfont respectivement aux relations suivantes :

$$h = h' = \pi\rho\beta_0. \tag{17}$$

à condition que l'angle limite de β soit égal à β_0.

B. *Quantité de mouvement effective résultant de la composante* ξ. — L'effet de cette composante s'écrit :

$$\varepsilon = -\frac{\xi}{2\rho}. \tag{18}$$

La base est donnée par :

$$A_\xi = \pm\frac{r_0}{2\rho}. \tag{19}$$

C. *Quantité de mouvement effective résultant des composantes* η *et* ζ. — La source n'a pas de composante η. Il n'y a pas non plus d'influence de la composante ζ du champ magnétique, étant donné que celui-ci est perpendiculaire au plan (x, y).

D. *Contribution de chaque composante à la quantité de mouvement effective.* — D'après les équations (14) et (18), on obtient une expression correspondant à la formule (1)

$$-\varepsilon = \frac{\Delta H}{H} = \frac{\xi}{2\rho} - \frac{\alpha^2}{2} - \frac{\beta^2}{2}. \tag{20}$$

E. *La courbe caractéristique du récepteur.* — Selon la définition, on n'a à considérer que la probabilité de capture par le récepteur d'une particule sortant dans la direction standard. Si l'on place un récepteur de fente $2d$ dont le bord le plus éloigné de la source coïncide avec le point P, cette probabilité est donnée par :

$$\left.\begin{array}{ll} J = 1 : & \dfrac{d}{\rho} > \dfrac{\Delta H}{H} > 0, \\ J = 0 : & \dfrac{\Delta H}{H} > \dfrac{d}{\rho}, \quad \dfrac{\Delta H}{H} < 0. \end{array}\right\} \tag{21}$$

3° Spectromètre a orbites spirales [4]. — Une particule qui sort d'un point de la surface de la source et sur le plan médian en faisant un angle α avec le rayon de la source a une probabilité de capture par le récepteur situé sur le cercle de convergence ρ. Cette probabilité est donnée d'après l'article [4] :

$$\left.\begin{array}{l} J = \dfrac{\varkappa\sqrt{2}}{2\pi}\cos h^{-1}\left\{\left(\dfrac{\varkappa}{\delta}\right)^2\left(\dfrac{\Delta H}{H} + \dfrac{r_0}{\rho}\sin\alpha\right)\right\}^{-\frac{1}{2}} \\ \qquad\qquad \dfrac{\Delta H}{H} + \dfrac{r_0}{\rho}\sin\alpha > 0, \\ J = \dfrac{\varkappa\sqrt{2}}{2\pi}\sin h^{-1}\left\{\left(\dfrac{\varkappa}{\delta}\right)^2\left|\dfrac{\Delta H}{H} + \dfrac{r_0}{\rho}\sin\alpha\right|\right\}^{-\frac{1}{2}} \\ \qquad\qquad \dfrac{\Delta H}{H} + \dfrac{r_0}{\rho}\sin\alpha > 0, \end{array}\right\} \tag{22}$$

où δ est $\frac{d}{\rho}$ et $\varkappa$ est une constante qui a une relation avec le rayon de courbure de la courbe du potentiel vecteur de champ magnétique sur le cercle de convergence. On prend Oy comme direction standard et le cercle de convergence comme ligne de récepteur (*fig.* 3)

A. *Quantité de mouvement effective résultant des composantes* ξ *et* η. — La variation du champ magnétique ΔH nécessaire pour qu'une particule sortant d'un point P (ξ, η) converge sur le cercle de convergence est exprimée par la relation :

$$\frac{\Delta H}{H} = -\frac{r_0}{\rho}\sin\alpha = -\frac{\xi}{\rho}.$$

D'où l'on a :

$$\varepsilon = \frac{\xi}{\rho}. \tag{23}$$

La base de la courbe caractéristique de la source de la composante ξ est donc :

$$A_\xi = \pm\frac{r_0}{\rho}. \tag{24}$$

Puisque l'équation (23) ne comprend pas η, il n'y a pas de quantité de mouvement effective résultant de la composante η. Le domaine où les points ont la même valeur de ε est un arc dont l'abscisse Ox est ξ. L'intensité des particules ayant la valeur ε est donc obtenue par

$$dI_\xi = r_0\,d\alpha = \frac{r_0\,d\varepsilon}{\sqrt{A_\xi^2 - \varepsilon^2}}. \tag{25}$$

B. *Quantité de mouvement effective résultant de*

la composante ζ. — Dans le cas de ce spectromètre, il existe une quantité de mouvement effective résultant de cette composante à cause de l'inhomogénéité du champ magnétique. Pour connaître précisément cet effet, il faut faire une intégrale numérique. Mais on peut l'estimer grossièrement par le raisonnement suivant :

D'abord, on déduit l'équation qui détermine le point r où une particule sortant d'un point différent du point standard revient vers l'axe. Cette équation s'écrit [8] :

$$v^2 = \frac{e^2}{m^2} A_0^2(r) + 2\frac{e^2}{m^2}\int_0^r z^2 \frac{\mathrm{d}[A_0(r)A_1(r)]}{\mathrm{d}r}\,\mathrm{d}r + \frac{e^2}{m^2}\int_0^r z^4 \frac{\mathrm{d}[A_1(r)]^2}{\mathrm{d}r}\,\mathrm{d}r, \tag{26}$$

où A_0 et A_1 sont définis selon l'article [4] de la manière suivante :

$$A(r, z) = A_0(r) + z^2 A_1(r), \tag{27}$$

$$A_1(r) = -\frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial r}\left(\frac{1}{r}\frac{\partial r A}{\partial r}\right). \tag{28}$$

Après de simples calculs de la variation du champ magnétique nécessaire pour que r devienne égal à ρ, on obtient approximativement :

$$\varepsilon \approx \frac{\zeta^2}{2\rho^2}. \tag{29}$$

La base est donc :

$$A_\zeta = \frac{\zeta_0^2}{2\rho^2} = \frac{h^2}{8\rho^2}. \tag{30}$$

C. *Quantité de mouvement effective résultant des composantes* α *et* β. — On ne considère pas l'effet de la composante α, parce que la source a une symétrie de révolution et que son influence a déjà été considérée dans la discussion de la composante ξ, ce qui est le même raisonnement que celui utilisé dans le cas du spectromètre à lentille magnétique. Quant à la composante β, on ne peut pas la considérer séparément des effets de ξ et de ceux de η à cause de l'inhomogénéité du champ magnétique. Mais pour estimer son influence un peu grossièrement, on pourrait adopter le même raisonnement que pour le spectromètre à focalisation semi-circulaire, et l'on aurait :

$$\varepsilon = \frac{\beta^2}{2}, \tag{31}$$

$$A_\beta = \frac{\beta_0^2}{2}. \tag{32}$$

D. *Contribution de chaque composante à la quantité de mouvement effective.* — D'après les équations (23), (29) et (31), on obtient une relation correspondant à la formule (1)

$$-\varepsilon = \frac{\Delta H}{H} = -\frac{\xi}{\rho} - \frac{\zeta^2}{2\rho^2} - \frac{\beta^2}{2}. \tag{33}$$

E. *Courbe caractéristique du récepteur.* — La probabilité de capture par le récepteur d'une particule sortant du point standard le long de la direction standard est obtenue en prenant r_0 égal à zéro dans l'équation (22), c'est-à-dire :

$$\left.\begin{aligned} J &= \frac{\varkappa\sqrt{2}}{2\pi}\cos h^{-1}\left\{\left(\frac{\varkappa}{\delta}\right)^2 \frac{\Delta H}{H}\right\}^{-\frac{1}{2}} \quad (\Delta H > 0),\\ J &= \frac{\varkappa\sqrt{2}}{2\pi}\sin h^{-1}\left\{\left(\frac{\varkappa}{\delta}\right)^2 \left|\frac{\Delta H}{H}\right|\right\}^{-\frac{1}{2}} \quad (\Delta H < 0),\end{aligned}\right\} \tag{34}$$

TABLEAU I.

Contribution de chaque composante à la quantité de mouvement effective.					
ξ	η.	ζ.	α.	β.	Courbe caractéristique du récepteur.
Spectromètre à lentille magnétique.					
$(0,56)^2\frac{\xi^2}{\rho^2}$	$0,56\frac{\eta}{\rho}$	–	–	$-\frac{5}{2}\beta^2$	$J = 1$: $1,12\frac{d}{\rho} > \frac{\Delta H}{A} > -1,12\frac{d}{\rho}$
	$A_\eta = \pm 0,56\frac{r_0}{\rho}$			$A_\beta = \frac{5}{2}\beta_0^2$	$J = 0$: $\left\lvert\frac{\Delta H}{H}\right\rvert > 1,12\frac{d}{\rho}$
Spectromètre à focalisation semi-circulaire.					
$\frac{\xi}{2\rho}$	–	–	$-\frac{\alpha^2}{2}$	$-\frac{\beta^2}{2}$	$J = 1$: $\frac{d}{\rho} > \frac{\Delta H}{H} > 0$
$A_\xi = \pm\frac{r_0}{2\rho}$			$A_\alpha = \frac{\alpha_0^2}{2}$	$A_\beta = \frac{\beta_0^2}{2}$	$J = 0$: $\frac{\Delta H}{H} > \frac{d}{\rho}$, $\frac{d}{\rho} < 0$
Spectromètre à orbites spirales.					
$-\frac{\xi}{\rho}$	–	$-\frac{\zeta^2}{2\rho^2}$	–	$-\frac{1}{2}\beta^2$	$J = \frac{\varkappa\sqrt{2}}{2\pi}\cos h^{-1}\left\{\left(\frac{\varkappa}{\delta}\right)^2 \frac{\Delta H}{H}\right\}^{-\frac{1}{2}}$: $\frac{\Delta H}{H} > 0$
$A_\xi = \pm\frac{r_0}{\rho}$		$A_\zeta = \frac{h^2}{8\rho^2}$		$A_\beta = \frac{\beta_0^2}{2}$	$J = \frac{\varkappa\sqrt{2}}{2\pi}\sin h^{-1}\left\{\left(\frac{\varkappa}{\delta}\right)^2 \left\lvert\frac{\Delta H}{H}\right\rvert\right\}^{-\frac{1}{2}}$: $\frac{\Delta H}{H} < 0$

où, lorsque J devient plus grand que 1, on prend J égal à 1. Il est facile de voir que la courbe obtenue en plaçant un système de fentes devant le récepteur dont la source voit l'arc sous l'angle Θ, est celle qu'on obtient quand on abaisse l'ordonnée de la courbe de l'expression (34) de la quantité $\frac{\Theta}{2\pi}$.

4° Résumé du paragraphe 3. — On présente sommairement les résultats obtenus dans les discussions 1°, 2° et 3° dans le tableau I.

4. Détermination de la courbe caractéristique de la source dans les conditions optima. — Si la source a une certaine dimension et un certain angle limite, la courbe caractéristique de la source est calculée par l'intégrale (3) en tenant compte de l'équation (1) et de la condition limite.

Dans ce cas, il y aurait plusieurs moyens de composer chaque composante pour obtenir les conditions optima. Dans cet exposé, on les compose de façon que la surface formée par la courbe caractéristique de la source et l'abscisse, c'est-à-dire la quantité transmise, devienne la plus large possible pour une base donnée de cette courbe.

1° Spectromètre a lentille magnétique. — Si l'on représente par W la base de la courbe caractéristique de la source composée, on a :

$$W = 2A_\eta + A_\beta. \tag{35}$$

La quantité transmise T s'écrit :

$$T = \pi r_0^2 \frac{4\pi}{\sqrt{2}} \beta_0 = c A_\eta^2 A_\beta^{\frac{1}{2}}. \tag{36}$$

La condition pour avoir T maximum pour une valeur donnée de W est donnée par :

$$A_\eta = 2A_\beta, \tag{37}$$

d'où :

$$A_\eta = \frac{2}{5} W, \qquad A_\beta = \frac{1}{5} W. \tag{38}$$

On peut calculer l'intégrale (3) en utilisant la condition (37) et les conditions limites. Dans ce cas, les conditions limites sont :

$$\xi^2 + \eta^2 \leqq r_0^2, \qquad \beta^2 \leqq \beta_0^2. \tag{39}$$

En introduisant ces conditions dans l'équation (10) on obtient :

$$-\varepsilon \leqq (0,56)^2 \frac{r_0^2 - \eta^2}{\rho^2} + 0,56 \frac{\eta}{\rho} - \frac{5}{2}\beta^2. \tag{40}$$

D'après la condition (37), le premier terme de droite de l'inégalité (40) est négligeable par rapport au deuxième et au troisième terme. Donc on peut poser :

$$-\varepsilon = 0,56 \frac{\eta}{\rho} - \frac{5}{2}\beta^2 = -\varepsilon_\eta - \varepsilon_\beta. \tag{41}$$

Le volume compris entre deux surfaces présentées par deux paramètres ε et $\varepsilon + \mathrm{d}\varepsilon$ de l'équation (41) est calculé par l'intégrale suivante en tenant compte de la condition (38) :

$$\begin{aligned} I\,\mathrm{d}\varepsilon &= c \int \mathrm{d}\xi \int \mathrm{d}\eta \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\alpha \int \mathrm{d}\beta \\ &= c' \int_{-\sqrt{r_0^2-\eta^2}}^{\sqrt{r_0^2-\eta^2}} \mathrm{d}\xi \int \mathrm{d}\varepsilon_\eta \int \frac{\mathrm{d}\varepsilon_\beta}{\sqrt{\varepsilon_\beta}} \\ &= c'' \int \sqrt{A_\eta^2 - \varepsilon_\eta^2}\, \frac{\mathrm{d}\varepsilon_\eta}{\sqrt{\varepsilon - \varepsilon_\eta}}\, \mathrm{d}\varepsilon. \end{aligned} \tag{42}$$

La courbe calculée est représentée dans la figure 5 (*voir* Appendice I).

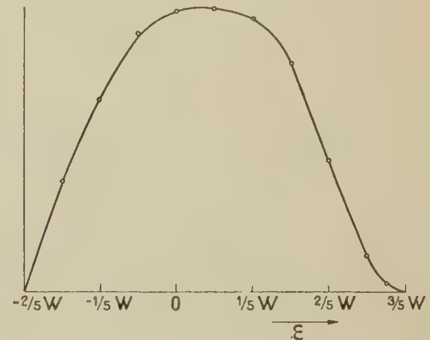


Fig. 5. — Spectromètre à lentille magnétique.

2° Spectromètre a focalisation semi-circulaire. — W s'écrit :

$$W = 2A_\xi + A_\alpha + A_\beta. \tag{43}$$

Quand on choisit la largeur h de la source selon l'équation (17), chaque point de la source a approximativement un angle solide constant $2\alpha_0\beta_0$. Par conséquent, on a :

$$T = 2 r_0 h \times 2\alpha_0 \beta_0 = c A_\xi A_\alpha^{\frac{1}{2}} A_\beta. \tag{44}$$

On obtient donc les conditions optima suivantes :

$$A_\xi = \frac{1}{5} W, \qquad A_\alpha = \frac{1}{5} W \qquad \text{et} \qquad A_\beta = \frac{2}{5} W. \tag{45}$$

En posant :

$$-\varepsilon = \frac{\xi}{2\rho} - \frac{\alpha'}{2} - \frac{\beta'}{2} = -\varepsilon_\xi - \varepsilon_\alpha - \varepsilon_\beta, \tag{46}$$

l'intégrale (3) devient ainsi :

$$\begin{aligned} I\,\mathrm{d}\varepsilon &= c \int \mathrm{d}\xi \int_0^h \mathrm{d}\zeta \int \mathrm{d}\alpha \int \mathrm{d}\beta \\ &= c' \int \mathrm{d}\varepsilon_\xi \int \frac{\mathrm{d}\varepsilon_\alpha}{\sqrt{\varepsilon_\alpha}} \int \frac{\mathrm{d}\varepsilon_\beta}{\sqrt{\varepsilon_\beta}} \\ &= c'' \int \mathrm{d}\varepsilon_\xi \int \frac{\mathrm{d}\varepsilon_\alpha}{\sqrt{\varepsilon_\alpha(\varepsilon - \varepsilon_\xi - \varepsilon_\alpha)}}\, \mathrm{d}\varepsilon, \end{aligned} \tag{47}$$

d'où l'on obtient la courbe caractéristique de la source (*voir* Appendice II). La courbe est tracée dans la figure 6.

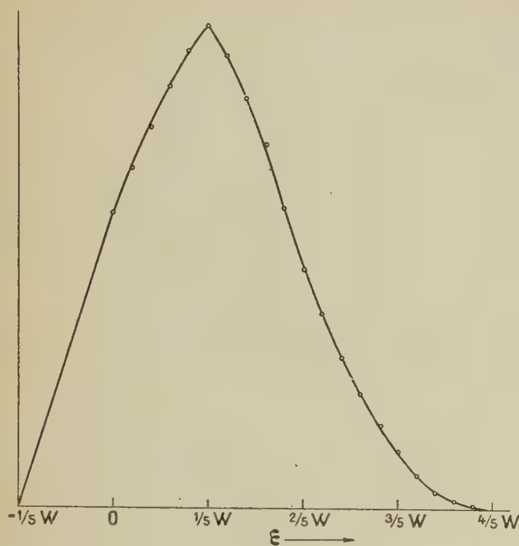


Fig. 6. — Spectromètre à focalisation semi-circulaire.

3° Spectromètre a orbites spirales. — On peut déduire dans ce cas :

$$W = 2A_\xi + A_\zeta + A_\beta, \qquad (48)$$

$$T = 2\pi r_0 h \times \pi\beta_0 = c A_\xi A_\zeta^{\frac{1}{2}} A_\beta^{\frac{1}{2}}. \qquad (49)$$

Les conditions optima s'écrivent ainsi :

$$A_\xi = \frac{1}{4}W, \quad A_\zeta = \frac{1}{4}W \quad \text{et} \quad A_\beta = \frac{1}{4}W. \qquad (50)$$

D'après l'article [4], une particule qui sort dans une direction un peu différente de la direction standard prend la valeur maximum de la coordonnée z près de 0,75 ρ à cause du champ magnétique inhomogène et revient vers le plan médian. Dans cette position, on place une fente dont la largeur dans le sens z est h' pour que l'angle limite soit égal à β_0. Puisque la particule décrit une trajectoire de longueur égale à ρ à peu près pour arriver au point 0,75 ρ, on obtient la relation suivante pour que chaque point de la source ait un angle solide constant $\pi\beta$.

$$h' = \rho\beta_0. \qquad (51)$$

D'après les équations (50), (30) et (32), on a :

$$h' = \frac{h}{2}. \qquad (52)$$

Mais on peut prendre h' d'une valeur plus grande que celle déterminée par (52), parce que cette condition est trop stricte par rapport aux conditions expérimentales ordinaires.

Posons l'équation (33) à la manière suivante :

$$-\varepsilon = -\frac{\xi}{\rho} - \frac{\zeta^2}{2\rho^2} - \frac{\beta^2}{2} = -\varepsilon_\xi - \varepsilon_\zeta - \varepsilon_\beta, \qquad (53)$$

l'intégrale (3) prend la forme suivante, en tenant compte de la relation (25) :

$$\begin{aligned} I\,d\varepsilon &= c\int \frac{d\xi}{\sqrt{r_0^2 - \xi^2}} \int_{-\frac{h}{2}}^{\frac{h}{2}} d\zeta \int_0^{2\pi} d\alpha \int d\beta \\ &= c' \int \frac{d\varepsilon_\xi}{\sqrt{A_\xi^2 - \varepsilon_\xi^2}} \int_{-A_\zeta}^{A_\zeta} \frac{d\varepsilon_\zeta}{\sqrt{\varepsilon_\zeta}} \int \frac{d\varepsilon_\beta}{\sqrt{\varepsilon_\beta}} \\ &= c'' \int \frac{d\varepsilon_\xi}{\sqrt{A_\xi^2 - \varepsilon_\xi^2}} \int_0^{A_\zeta} \frac{d\varepsilon_\zeta}{\sqrt{\varepsilon_\zeta(\varepsilon - \varepsilon_\xi - \varepsilon_\zeta)}}\,d\varepsilon. \qquad (54) \end{aligned}$$

Cette intégrale est calculée en utilisant la relation (50) (*voir* Appendice III). Le résultat est représenté dans la figure 7.



Fig. 7. — Spectromètre à orbites spirales.

5. **Composition du spectre.** — Si l'on appelle L la luminosité et K le degré de capture maximum, on a selon la définition :

$$L = KT, \qquad (55)$$

$$W_{\frac{1}{2}} = aW. \qquad (56)$$

Quand on exprime T en fonction de $W_{\frac{1}{2}}$, on obtient en général :

$$L = cKa^{-x}W_{\frac{1}{2}}^{x}. \qquad (57)$$

Par conséquent, si l'on cherche le maximum de Ka^{-x} en variant le paramètre de la courbe caractéristique du récepteur, on peut obtenir une expression de la

luminosité en fonction du pouvoir séparateur dans le cas des conditions optima, et la largeur du récepteur est déterminée d'après ce paramètre. Et aussi, les diverses constantes de l'appareil pourront être exprimées en fonction de $W_{\frac{1}{2}}$.

1° Spectromètre a lentille magnétique. — Les spectres calculés pour chaque paramètre $\frac{W_r}{W}$ sont représentés dans la figure 8, où W_r est la base de la courbe caractéristique du récepteur. D'après les équations (36), (38), (55), (56), on peut écrire :

$$L = cKa^{-\frac{5}{2}} W_{\frac{1}{2}}^{\frac{5}{2}}. \qquad (58)$$

On doit donc chercher le maximum de $Ka^{-\frac{5}{2}}$. La variation de la valeur de $K(5a)^{-\frac{5}{2}}$ est également représentée dans la figure 8. D'après cette courbe, on adopte $\frac{W_r}{W} = \frac{3}{5}$ et l'on trouve $a = \frac{3,48}{5}$. En tenant compte de ces valeurs et des relations (9), (6), (12) et (38), on obtient les valeurs optima de r_0, β_0 et d qui sont montrées dans le tableau III. En employant ces valeurs, on a finalement l'expression de la luminosité :

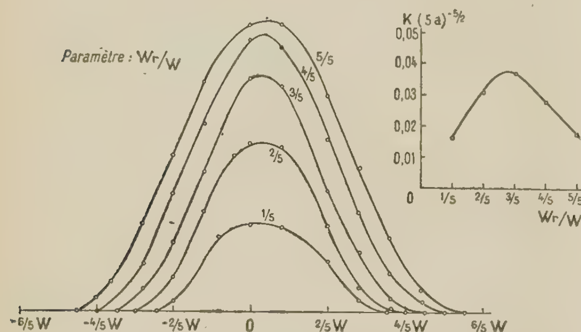


Fig. 8. — Variation du spectre dans le cas du spectromètre à lentille magnétique.

$$L = 8,5\rho^2 W_{\frac{1}{2}}^{\frac{5}{2}}. \qquad (59)$$

2° Spectromètre a focalisation semi-circulaire. — Les spectres dont le paramètre est de $\frac{W_r}{W}$ sont figurés dans la figure 9. D'après les équations (44), (55) et (56), on a :

$$L = cKa^{-\frac{5}{2}} W_{\frac{1}{2}}^{\frac{5}{2}}. \qquad (60)$$

La valeur maximum de $Ka^{-\frac{5}{2}}$ est obtenue de la même façon que dans 1° (*fig.* 9). On adopte $\frac{W_r}{W} = \frac{2}{5}$ et l'on trouve $a = \frac{2,65}{5}$. En tenant compte des relations (19), (15), (16), (21), (17) et (45), on trouve les valeurs optima de r_0, α_0, β_0, h et d qui sont montrées dans le tableau III. Avec ces valeurs, on a l'expression de la luminosité :

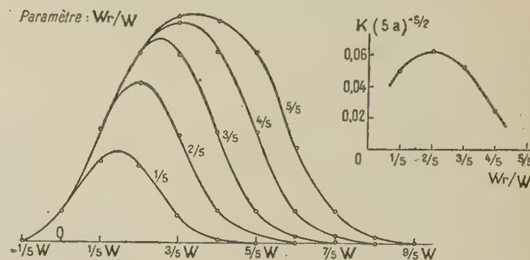


Fig. 9. — Variation du spectre dans le cas du spectromètre à focalisation semi-circulaire.

$$L = 8,9\rho^2 W_{\frac{1}{2}}^{\frac{5}{2}}. \qquad (61)$$

Note. — Dans les paragraphes 1° et 2°, on aurait pu présenter la luminosité et les autres constantes de l'appareil en fonction de W_0 au lieu de les présenter en fonction de $W_{\frac{1}{2}}$ (ici, W_0 est la largeur totale du spectre).

Dans le cas où on les exprime en fonction de W_0, ils peuvent être calculés de la même façon que dans le cas où on les exprime en fonction de $W_{\frac{1}{2}}$. Et l'on trouve que le spectromètre à lentille magnétique a une luminosité à peu près deux fois plus grande que le spectromètre à focalisation semi-circulaire, ce qu'on peut estimer facilement en remarquant que la courbe caractéristique de la source du spectromètre à lentille magnétique (*fig.* 5) est de la forme d'un trapèze tandis que celle du spectromètre à focalisation semi-circulaire (*fig.* 6) est de forme triangulaire.

3° Spectromètre a orbites spirales. — Puisque la courbe caractéristique du récepteur (34) contient deux facteurs d et Θ, elle a une forme très compliquée et l'on ne pourrait pas composer un spectre à l'aide de cette courbe et de la courbe caractéristique de la source. Par conséquent, on utilise une approximation un peu grossière pour voir l'aspect général, c'est-à-dire que l'on considère la courbe caractéristique de la source comme une forme rectangulaire d'une base de $\frac{3}{4}W$, parce qu'on peut estimer que la queue de la courbe $\frac{1}{4}W$ n'aurait pas une grande influence (*fig.* 7).

Nous commençons par discuter un cas général

où la distribution de la quantité de mouvement est une forme rectangulaire de base ω. Posons

$$\mu = \left(\frac{\varkappa}{\delta}\right)^2 \frac{\Delta H}{H}, \qquad \nu = \left(\frac{\varkappa}{\delta}\right)^2 \omega; \tag{62}$$

la courbe caractéristique du récepteur est exprimée ainsi :

$$\frac{J}{\varkappa} = F(\mu, \Theta). \tag{63}$$

Ensuite la largeur à mi-hauteur $\mu_{\frac{1}{2}}$ et le degré de capture du spectre construit à l'aide de J et ω s'écrivent respectivement :

$$\mu_{\frac{1}{2}} = f(\nu, \Theta) = f\left[\left(\frac{\varkappa}{\delta}\right)^2 \omega, \Theta\right], \tag{64}$$

$$\frac{K}{\varkappa} = g(\nu, \Theta) = g\left[\left(\frac{\varkappa}{\delta}\right)^2 \omega, \Theta\right]. \tag{65}$$

D'où l'on obtient :

$$W_{\frac{1}{2}} = \left(\frac{\delta}{\varkappa}\right)^2 f\left[\left(\frac{\varkappa}{\delta}\right)^2 \omega, \Theta\right], \tag{66}$$

$$\frac{L}{\varkappa} = c\omega g\left[\left(\frac{\varkappa}{\delta}\right)^2 \omega, \Theta\right]. \tag{67}$$

La condition nécessaire pour faire $W_{\frac{1}{2}}$ aussi petit que possible et en même temps L aussi grand que possible n'est autre que de donner à $\frac{L}{W_{\frac{1}{2}}}$ sa valeur maximum. D'après les équations (66) et (67), on peut écrire :

$$\frac{L}{W_{\frac{1}{2}}} = c\varkappa\left(\frac{\varkappa}{\delta}\right)^2 \omega \frac{g\left[\left(\frac{\varkappa}{\delta}\right)^2 \omega, \Theta\right]}{f\left[\left(\frac{\varkappa}{\delta}\right)^2 \omega, \Theta\right]} = c\varkappa\,\psi(\nu, \Theta), \tag{68}$$

avec :

$$\psi(\nu, \Theta) = \nu \frac{g(\nu, \Theta)}{f(\nu, \Theta)}. \tag{69}$$

Donc, pour obtenir les conditions optima, il faut chercher la valeur maximum de la fonction ψ.

Tableau II.

$\frac{\Theta}{\varkappa}$.	$\frac{K}{\varkappa} = g$.	$\mu_{\frac{1}{2}} = f$.	$\psi \times 10^2$.
0	0,373	1,73	8,62
0,02	0,356	1,58	9,02
0,04	0,334	1,44	9,27
0,06	0,314	1,31	9,57
0,08	0,296	1,22	9,70
0,10	0,275	1,15	9,58
0,12	0,254	1,10	9,25
0,14	0,234	1,05	8,90

On montre dans la figure 10 les changements du spectre par Θ dans le cas de $\nu = 0,4$ et l'on montre aussi dans le tableau II les variations des valeurs f, g et ψ dans ce cas. Les courbes de la variation de ψ par Θ avec le paramètre ν sont tracées dans la figure 11. On trouve ainsi par cette figure que la valeur maximum de ψ est $9,7.10^{-2}$ dans le cas où ν est égal à 0,4 et où $\frac{\Theta}{\varkappa}$ est égal à 0,08. Dans ce cas, on emploie la courbe caractéristique du récepteur de $\varkappa = 2$. Par conséquent, il est nécessaire de faire une correction dans le cas où $\varkappa$ est différent de cette valeur. Mais il ne faut qu'une très petite correction pour cet effet si l'on utilise $\varkappa$ de 1 jusqu'à 3.

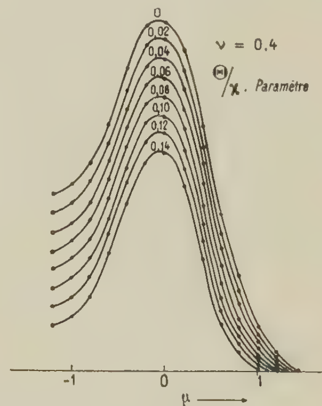


Fig. 10.

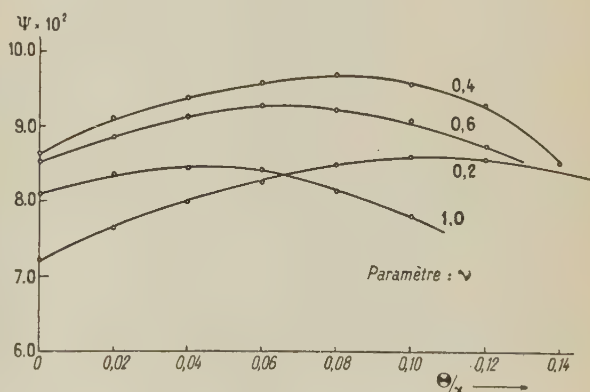


Fig. 11.

Ensuite, on remplace ω par $\frac{3}{4}W$ et en se rappelant que $\mu_{\frac{1}{2}} = 1,22$ dans les conditions optima (*voir* tableau II), on a :

$$W = 2,25\, W_{\frac{1}{2}}. \tag{70}$$

r_0, h et h' sont alors déterminés par les relations (24), (34), (50) et (51). Ils sont donnés dans le tableau III. On a l'expression de la luminosité suivante :

$$L = 7,2\varkappa\rho^2\, W_{\frac{1}{2}}^2. \tag{71}$$

4° Résumé du paragraphe 5. — Le tableau III résume nos résultats du paragraphe 5.

Si l'on exprime L en fonction de l'activité totale A, on a les expressions données dans le tableau IV.

Enfin, lorsqu'on exprime L en fonction de l'énergie magnétique conservée dans le volume du spectromètre, on obtient approximativement les résultats indiqués dans le tableau V.

Tableau III.

r_0.	h.	h'.	α_0.	β_0.	d.	Θ.	L.
Spectromètre à lentille magnétique.							
$1{,}02\rho W_{\frac{1}{2}}$	0	0	0	$0{,}34\, W_{\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}}$	$0{,}39\,\rho W_{\frac{1}{2}}$	0	$8{,}5\,\rho^2 W_{\frac{1}{2}}^{\frac{5}{2}}$
Spectromètre à focalisation semi-circulaire.							
$0{,}76\rho W_{\frac{1}{2}}$	$3{,}87\rho\, W_{\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}}$	$3{,}87\rho\, W_{\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}}$	$0{,}87\, W_{\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}}$	$1{,}23\, W_{\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}}$	$0{,}76\,\rho W_{\frac{1}{2}}$	0	$8{,}9\,\rho^2 W_{\frac{1}{2}}^{\frac{5}{2}}$
Spectromètre à orbites spirales.							
$0{,}56\rho W_{\frac{1}{2}}$	$2{,}12\rho\, W_{\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}}$	$1{,}06\rho\, W_{\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}}$	0	$1{,}06\, W_{\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}}$	$0{,}91\varkappa\rho\, W_{\frac{1}{2}}$	$0{,}08\varkappa$	$7{,}2\varkappa\rho^2\, W_{\frac{1}{2}}^{\frac{4}{2}}$

Tableau IV.

	A.	$\frac{L}{A}$.
Spectromètre à lentille magnétique	$\pi r_0^2 \times 4\pi = 41{,}0\rho^2\, W_{\frac{1}{2}}^{2}$	$0{,}212\; W_{\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}}$
» à focalisation semi-circulaire	$2r_0 h \times 4\pi = 73{,}3\rho^2\, W_{\frac{1}{2}}^{\frac{3}{2}}$	$0{,}123\; W_{\frac{1}{2}}$
» à orbites spirales	$2\pi r_0 h \times 4\pi = 93{,}8\rho^2\, W_{\frac{1}{2}}^{\frac{3}{2}}$	$0{,}077\varkappa\, W_{\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}}$

Tableau V.

	E_{mag}.	$\frac{L}{E_{\text{mag}}}$.
Spectromètre à lentille magnétique	$\pi\rho^2 \times \pi\rho \times \frac{H^2}{8\pi} = \frac{\pi}{8}\rho^3 H^2$	$21{,}6\, \frac{W_{\frac{1}{2}}^{\frac{5}{2}}}{\rho H^2}$
» à focalisation semi-circulaire	$\frac{\pi\rho^2}{2} \times 2h \times \frac{H^2}{8\pi} = 0{,}48\, W_{\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}}\rho^3 H^2$	$18{,}4\, \frac{W_{\frac{1}{2}}^{\frac{4}{2}}}{\rho H^2}$
» à orbites spirales	$\pi\rho^2 \times 2h \times \frac{4H^2}{8\pi} = 2{,}12\, W_{\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}}\rho^3 H^2$	$3{,}4\varkappa\, \frac{W_{\frac{1}{2}}^{\frac{3}{2}}}{\rho H^2}$

6. Conclusion. — Les caractéristiques des appareils exprimées en fonction de ρ et $W_{\frac{1}{2}}$ figurent dans les tableaux III, IV et V.

1° Pour $W_{\frac{1}{2}}$ constant, la luminosité du spectromètre à orbites spirales est à peu près $W_{\frac{1}{2}}^{-\frac{1}{2}}$ fois plus grande que celle des autres. Il est facile aussi de voir que le spectromètre à focalisation semi-circulaire a une luminosité aussi grande que le spectromètre à lentille magnétique. D'autre part, on peut remarquer que $\varkappa$ a une influence très importante sur la luminosité du spectre à orbites spirales [9].

2° Pour mesurer un spectre continu de rayon β avec une précision suffisante, la source doit être aussi mince que possible. D'après le tableau III, pour obtenir la même luminosité et le même pouvoir séparateur, le rapport des épaisseurs de la source dans ces trois spectromètres doit être $1 : 1 : \varkappa^{-1} W_{\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}}$.

3° Quant à l'efficacité (tableau IV), le spectromètre à lentille magnétique est bien meilleur que le spectromètre à focalisation semi-circulaire. La comparaison de Frankel [2] concernant la source ponctuelle correspond à ce cas, parce qu'on élimine l'effet de la dimension de la source à l'aide de A. Et elle est en accord avec notre conclusion.

4° Le tableau V représente la relation entre la

luminosité et l'énergie magnétique conservée dans le volume du spectromètre qui peut être considérée comme une mesure de consommation de puissance électrique.

5° Si l'on utilise le spectromètre comme spectromètre de masse, les caractéristiques des appareils sont obtenues en négligeant les composantes angulaires dans le tableau III et la dépendance de la luminosité exprimée en fonction de $W_{\frac{1}{2}}$ est respectivement $W_{\frac{1}{2}}^2$, $W_{\frac{1}{2}}$ et $W_{\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}}$ pour les trois spectromètres.

L'auteur tient à exprimer sa profonde reconnaissance à M. le Professeur F. Joliot-Curie qui l'a accueilli au titre de boursier étranger du Gouvernement français dans son laboratoire au Collège de France où il a pu terminer cette étude qui a été commencée à la suggestion de M. le Professeur R. Sagane dont il a pu apprécier les fructueuses discussions et auquel il tient à exprimer sa profonde gratitude. Il remercie aussi M. le Ministre des Affaires Étrangères de France qui lui a accordé le soutien matériel grâce auquel il a pu poursuivre ses études en France.

APPENDICE I.

Calcul de la courbe caractéristique de la source du spectromètre à lentille magnétique. — Considérons d'abord le sens physique de l'intégrale (42). Le premier facteur $\sqrt{A_\eta^2 - \varepsilon_\eta^2}$ nous indique l'intensité des particules dont la quantité de mouvement effective de la composante η est ε_η et le deuxième facteur $\frac{1}{\sqrt{\varepsilon - \varepsilon_\eta}}$ l'intensité des particules dont la quantité de mouvement effective de la composante β est $\varepsilon - \varepsilon_\eta$. Donc, quand on multiplie l'un par l'autre et que l'on fait l'intégrale, on obtient la distribution de l'intensité dans le cas où la somme des quantités de mouvement effectives des deux composantes est ε. Pour calculer l'intégrale (42), on transfère l'origine à $-A_\eta$. Dans ce cas, la distribution résultant de la composante η s'écrit :

$$dI_\eta = c\sqrt{A_\eta^2 - (A_\eta - \varepsilon_\eta)^2}\, d\varepsilon_\eta, \tag{72}$$

En employant cette expression et en en considérant sa signification physique, on obtient trois intégrales :

$A_\beta > \varepsilon > 0$:

$$I(\varepsilon) = c\int_0^\varepsilon (\varepsilon - \varepsilon_\eta)^{-\frac{1}{2}} \sqrt{A_\eta^2 - (A_\eta - \varepsilon_\eta)^2}\, d\varepsilon_\eta$$
$$= c\,\frac{4}{3} A_\eta \sqrt{2A_\eta}\left\{\left(1 - \frac{\rho}{2}\right) F\left(\sqrt{\frac{\rho}{2}}, \frac{\pi}{2}\right) - (1-\rho) E\left(\sqrt{\frac{\rho}{2}}, \frac{\pi}{2}\right)\right\}; \tag{73}$$

$2A_\eta > \varepsilon > A_\beta$:

$$I(\varepsilon) = c\int_{\varepsilon - A_\beta}^\varepsilon (\varepsilon - \varepsilon_\eta)^{-\frac{1}{2}} \sqrt{A^2 - (A_\eta - \varepsilon_\eta)^2}\, d\varepsilon_\eta$$
$$= c\,\frac{4}{3} A_\eta \sqrt{2A_\eta}$$
$$\times \left\{ \frac{1}{2}\sqrt{\frac{1}{2}\left(\rho - \frac{1}{2}\right)\left(\frac{5}{4} - \frac{\rho}{2}\right)} + \left(1 - \frac{\rho}{2}\right)\left[F\left(\sqrt{\frac{\rho}{2}}, \frac{\pi}{2}\right) - F\left(\sqrt{\frac{\rho}{2}}, \sin^{-1}\sqrt{1 - \frac{1}{2\rho}}\right)\right] - (1-\rho)\left[E\left(\sqrt{\frac{\rho}{2}}, \frac{\pi}{2}\right) - E\left(\sqrt{\frac{\rho}{2}}, \sin^{-1}\sqrt{1 - \frac{1}{2\rho}}\right)\right]\right\}; \tag{74}$$

$2A_\eta + A_\beta > \varepsilon > 2A_\eta$:

$$I(\varepsilon) = c\int_{\varepsilon - A_\beta}^{2A_\eta} (\varepsilon - \varepsilon_\eta)^{-\frac{1}{2}} \sqrt{A_\eta^2 - (A_\eta - \varepsilon_\eta)^2}\, d\varepsilon_\eta$$
$$= c\,\frac{4}{3} A_\eta \sqrt{2A_\eta}$$
$$\times \left\{ \frac{1}{2}\sqrt{\frac{1}{2}\left(\rho - \frac{1}{2}\right)\left(\frac{5}{4} - \frac{\rho}{2}\right)} - (\rho - 2)\sqrt{\frac{\rho}{2}}\left[F\left(\sqrt{\frac{2}{\rho}}, \frac{\pi}{2}\right) - F\left(\sqrt{\frac{2}{\rho}}, \sin^{-1}\sqrt{\frac{\rho}{2} - \frac{1}{4}}\right)\right] - (\rho - 1)\sqrt{\frac{\rho}{2}}\left[E\left(\sqrt{\frac{\rho}{2}}, \frac{\pi}{2}\right) - E\left(\sqrt{\frac{2}{\rho}}, \sin^{-1}\sqrt{\frac{\rho}{2} - \frac{1}{4}}\right)\right]\right\}, \tag{75}$$

où ρ est $\frac{\varepsilon}{A_\eta}$ et F et E sont respectivement l'intégrale elliptique de premier ordre et l'intégrale elliptique de deuxième ordre. En utilisant le tableau de valeur de cette fonction, on peut en tracer la courbe dans la figure 5.

APPENDICE II.

Calcul de la courbe caractéristique de la source du spectromètre à focalisation semi-circulaire. — La signification de l'intégrale (47) est que d'abord l'on compose le groupe des particules dont la quantité de mouvement effective est $\varepsilon - \varepsilon_\xi$ et qu'ensuite l'on compose les particules dont la quantité de mouvement effective est ε. On calcule d'abord la courbe composée par les composantes α et β avec les trois intégrales suivantes :

$A_\alpha > \varepsilon' > 0$:

$$c\int_0^{\varepsilon'} \varepsilon_\alpha^{-\frac{1}{2}} (\varepsilon' - \varepsilon_\alpha)^{-\frac{1}{2}}\, d\varepsilon_\alpha = c\pi; \tag{76}$$

$A_\beta > \varepsilon' > A_\alpha$:

$$c\int_{\varepsilon'-A_\alpha}^{\varepsilon'} \varepsilon_\alpha^{-\frac{1}{2}}(\varepsilon'-\varepsilon_\alpha)^{-\frac{1}{2}}\,\mathrm{d}\varepsilon_\alpha = c\left[\frac{\pi}{2}+\sin^{-1}\left(\frac{2A_\alpha}{\varepsilon'}-1\right)\right], \quad (77)$$

$A_\beta + A_\alpha > \varepsilon' > A_\beta$:

$$c\int_{\varepsilon'-A_\alpha}^{A_\beta} \varepsilon_\alpha^{-\frac{1}{2}}(\varepsilon'-\varepsilon_\alpha)^{-\frac{1}{2}}\,\mathrm{d}\varepsilon_\alpha$$

$$= c\left[\sin^{-1}\left(\frac{2A_\alpha}{\varepsilon'}-1\right)+\sin^{-1}\left(\frac{2A_\beta}{\varepsilon'}-1\right)\right], \quad (78)$$

où l'on pose $\varepsilon - \varepsilon_\xi = \varepsilon'$. Puis on compose la composante ξ. En remarquant la relation (45), on distingue les cinq domaines suivants :

$A_\alpha > \varepsilon > 0$:

$$I(\varepsilon) = c\int_0^{\varepsilon} \pi\,\mathrm{d}\varepsilon' = c\pi\varepsilon; \quad (79)$$

$2A_\alpha > \varepsilon > A_\alpha$:

$$I(\varepsilon) = c\int_0^{A_\alpha} \pi\,\mathrm{d}\varepsilon' + c\int_{A_\alpha}^{\varepsilon}\left\{\frac{\pi}{2}+\sin^{-1}\left(\frac{2A_\alpha}{\varepsilon'}-1\right)\right\}\mathrm{d}\varepsilon'$$

$$= c\left[\frac{\pi}{2}\varepsilon + 2A_\alpha\sqrt{\frac{\varepsilon - A_\alpha}{A_\alpha}} + \varepsilon\sin^{-1}\left(\frac{2A_\alpha}{\varepsilon}-1\right)\right]; \quad (80)$$

$3A_\alpha > \varepsilon > 2A_\alpha$:

$$I(\varepsilon) = c\int_{\varepsilon-2A_\alpha}^{A_\alpha} \pi\,\mathrm{d}\varepsilon' + c\int_{A_\alpha}^{2A_\alpha}\left\{\pi+\sin^{-1}\left(\frac{2A_\alpha}{\varepsilon'}-1\right)\right\}\mathrm{d}\varepsilon'$$

$$+ c\int_{2A_\alpha}^{\varepsilon}\left\{\sin^{-1}\left(\frac{2A_\alpha}{\varepsilon'}-1\right)+\sin^{-1}\left(\frac{4A_\alpha}{\varepsilon'}-1\right)\right\}\mathrm{d}\varepsilon'$$

$$= c\left\{\pi(2A_\alpha - \varepsilon) + 2A_\alpha\sqrt{\frac{\varepsilon - A_\alpha}{A_\alpha}}\right.$$

$$+ 4A_\alpha\sqrt{\frac{\varepsilon - 2A_\alpha}{2A_\alpha}} + \varepsilon\sin^{-1}\left(\frac{2A_\alpha}{\varepsilon}-1\right)$$

$$\left. + \varepsilon\sin^{-1}\left(\frac{4A_\alpha}{\varepsilon}-1\right)\right\}; \quad (81)$$

$4A_\alpha > \varepsilon > 3A_\alpha$:

$$I(\varepsilon) = c\int_{\varepsilon-2A_\alpha}^{2A_\alpha}\left\{\pi+\sin^{-1}\left(\frac{2A_\alpha}{\varepsilon'}-1\right)\right\}\mathrm{d}\varepsilon'$$

$$+ c\int_{2A_\alpha}^{3A_\alpha}\left\{\sin^{-1}\left(\frac{2A_\alpha}{\varepsilon'}-1\right)\right.$$

$$\left. + \sin^{-1}\left(\frac{4A_\alpha}{\varepsilon'}-1\right)\right\}\mathrm{d}\varepsilon'$$

$$= c\left\{\frac{\pi}{2}(2A_\alpha - \varepsilon) + 4\sqrt{2}A_\alpha - 2A_\alpha\sqrt{\frac{\varepsilon - 3A_\alpha}{A_\alpha}}\right.$$

$$\left. - (\varepsilon - 2A_\alpha)\sin^{-1}\left(\frac{2A_\alpha}{\varepsilon - 2A_\alpha}-1\right)\right\}; \quad (82)$$

$5A_\alpha > \varepsilon > 4A_\alpha$:

$$I(\varepsilon) = c\int_{\varepsilon-2A_\alpha}^{3A_\alpha}\left\{\sin^{-1}\left(\frac{2A_\alpha}{\varepsilon'}-1\right)\right.$$

$$\left. + \sin^{-1}\left(\frac{4A_\alpha}{\varepsilon'}-1\right)\right\}\mathrm{d}\varepsilon'$$

$$= c\left\{4\sqrt{2}A_\alpha - 2A_\alpha\sqrt{\frac{\varepsilon - 3A_\alpha}{A_\alpha}} - 2A_\alpha\sqrt{\frac{\varepsilon - 4A_\alpha}{2A_\alpha}}\right.$$

$$- (\varepsilon - 2A_\alpha)\sin^{-1}\left(\frac{2A_\alpha}{\varepsilon - 2A_\alpha}-1\right)$$

$$\left. - (\varepsilon - 2A_\alpha)\sin^{-1}\left(\frac{4A_\alpha}{\varepsilon - 2A_\alpha}-1\right)\right\}. \quad (83)$$

La courbe caractéristique de la source tracée à partir de ces équations est représentée sur la figure 6.

APPENDICE III.

Calcul de la courbe caractéristique de la source du spectromètre à orbites spirales. — Le deuxième facteur de la fonction intégrée dans l'intégrale (54) indique la composition de la composante ζ avec la composante β. Pour calculer cette intégrale, on distingue deux domaines :

$\varepsilon_0 > \varepsilon' > 0$:

$$\int_0^{\varepsilon'} \varepsilon_\zeta^{-\frac{1}{2}}(\varepsilon' - \varepsilon_\zeta)^{-\frac{1}{2}}\,\mathrm{d}\varepsilon_\zeta = \pi; \quad (84)$$

$2\varepsilon_0 > \varepsilon' > \varepsilon_0$:

$$\int_{\varepsilon'-\varepsilon_0}^{\varepsilon_0} \varepsilon_\zeta^{-\frac{1}{2}}(\varepsilon' - \varepsilon_\zeta)^{-\frac{1}{2}}\,\mathrm{d}\varepsilon_\zeta = 2\sin^{-1}\left(\frac{2\varepsilon_0}{\varepsilon'}-1\right), \quad (85)$$

avec

$$\varepsilon_0 = \frac{1}{4}W \qquad \text{et} \qquad \varepsilon' = \varepsilon - \varepsilon_\xi.$$

Ensuite, on fait la composition de la composante ξ. Pour simplifier les calculs, on pose

$$\varepsilon' = x'\varepsilon_0 \qquad \text{et} \qquad \varepsilon = x\varepsilon_0$$

et l'on obtient les quatre intégrales :

$0 > x > -1$:

$$\int_1^{1+x} \frac{\pi\,\mathrm{d}x'}{\sqrt{1-(x-x')^2}}; \quad (86)$$

$1 > x > 0$:

$$\int_0^1 \frac{\pi\,\mathrm{d}x'}{\sqrt{1-(x-x')^2}}$$

$$+ \int_1^{1+x} 2\sin^{-1}\left(\frac{2}{x'}-1\right)\frac{\mathrm{d}x'}{\sqrt{1-(x'-x)^2}}; \quad (87)$$

$2 > x > 1$:

$$\int_{x-1}^1 \frac{\pi\,\mathrm{d}x'}{\sqrt{1-(x-x')^2}}$$

$$+ \int_1^2 2\sin^{-1}\left(\frac{2}{x'}-1\right)\frac{\mathrm{d}x'}{\sqrt{1-(x'-x)^2}}; \quad (88)$$

$3 > x > 2$:

$$\int_{x-1}^2 2\sin^{-1}\left(\frac{2}{x'}-1\right)\frac{\mathrm{d}x'}{\sqrt{1-(x'-x)^2}}. \quad (89)$$

La deuxième intégrale de l'expression (87) est impossible à calculer. Dans ce cas, on utilise la formule approximative employée par l'article [4] :

$$\sin^{-1}u = u\,\frac{1-b^2u^2}{1-a^2u^2}, \quad (90)$$

avec

$$a^2 = 0{,}8100, \qquad b^2 = 0{,}7015.$$

Après un calcul compliqué, mais élémentaire, on obtient la formule suivante représentant l'intégrale indéfinie :

$$\int \sin^{-1}\left(\frac{2}{x'}-1\right)\frac{dx'}{\sqrt{1-(x-x')^2}} = 1{,}5\,\theta + \begin{cases} 3{,}45\,\dfrac{1}{\sqrt{x^2-1}}\,\mathrm{tg}^{-1}\dfrac{tx+1}{\sqrt{x^2-1}}, & |x|>1;\\[2ex] 1{,}72\,\dfrac{1}{\sqrt{1-x^2}}\log\dfrac{tx+1-\sqrt{1-x^2}}{tx+1+\sqrt{1-x^2}}, & |x|<1;\\[2ex] -3{,}45\,\dfrac{1}{t+1}, & x=1;\end{cases}$$

$$+\begin{cases} 0{,}073\,\dfrac{1}{\sqrt{(x-0{,}95)^2-1}}\,\mathrm{tg}^{-1}\dfrac{t(x-0{,}95)+1}{\sqrt{(x-0{,}95)^2-1}}, & x>1{,}95;\\[2ex] 0{,}037\,\dfrac{1}{\sqrt{1-(x-0{,}95)^2}}\log\dfrac{\left|t(x-0{,}95)+1-\sqrt{1-(x-0{,}95)^2}\right|}{t(x-0{,}95)+1+\sqrt{1-(x-0{,}95)^2}}, & x<1{,}95;\end{cases}$$

$$+\;26{,}6\,\frac{1}{\sqrt{(x+18)^2-1}}\,\mathrm{tg}^{-1}\frac{t(x+18)+1}{\sqrt{(x+18)^2-1}}, \qquad (91)$$

avec

$$\theta = \sin^{-1}(x'-x), \qquad t=\sqrt{\frac{1-\sqrt{1-(x'-x)^2}}{1+\sqrt{1-(x'-x)^2}}}.$$

On peut calculer la courbe caractéristique de la source avec cette expression. Le résultat est donné dans la figure 7.

Manuscrit reçu le 17 décembre 1952.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Articles concernant le spectromètre à focalisation semi-circulaire :

SIEGBAHN K. et SVARTHOLM N. — *Nature*, 1946, **157**, 872.
SHULL F. B. et DENNISON D. M. — *Phys. Rev.*, 1947, **71**, 681.
LANGER L. M. et COOK C. S. — *Rev. Sc. Instr.*, 1948, **19**, 257.
BEIDUK L. M. et KONOPINSKI E. J. — *Rev. Sc. Instr.*, 1948, **19**, 594.

Articles concernant le spectromètre à lentille magnétique :

FRANKEL S. — *Phys. Rev.*, 1948, **73**, 804.
DU MOND J. W. M. — *Rev. Sc. Instr.*, 1949, **20**, 160.
AGNEV H. M. et ANDERSON H. L. — *Rev. Sc. Instr.*, 1949, **20**, 869.
GRIVET P. — *J. Physique Rad.*, 1950, **11**, 582.

[2] HUBERT P. — *J. Rech. du C. N. R. S.*, 1947, n° 3.
FRANKEL S. — *Phys. Rev.*, 1948, **73**, 804.
PERSICO E. et GEOFFRION C. — *Rev. Sc. Instr.*, 1950, **21**, 945.
VERSTER N. F. — Thèse de doctorat, Amsterdam, 1951.
[3] MIYAMOTO G. — *Proc. Phys. Mat. Soc. Japan*, 1943, **17**, 587.
[4] IWATA G., MIYAMOTO G. et KOTANI M. — *J. Phys. Soc. Japan*, 1949, **2**, 1.
[5] SAGANE R., MIYAMOTO G., NAKANURA K. et TAKECHI. — *Proc. Phys. Mat. Soc. Japan*, 1943, **25**.
SAGANE R., GARDNER W. L. et HUBBARD H. W. — *Phys. Rev.*, 951, **82**, 557.
[6] DU MOND J. W. M. — *Rev. Sc. Instr.*, 1949, **20**, 160.
[7] GEOFFRION C. — *Rev. Sc. Instr.*, 1949, **20**, 638.
[8] SAKAI M. — *J. Phys. Soc. Japan*, 1950, **5**, 178.
[9] SAKAI M. — *J. Phys. Soc. Japan*, 1950, **5**, 184.

SUR LES DÉTERMINATIONS DES CONSTANTES OPTIQUES DES MÉTAUX MASSIFS FAITES AU MOYEN DES LAMES ÉPAISSES

Par D. MALÉ et P. ROUARD,
Laboratoire de Physique générale de la Faculté des Sciences de Marseille.

Sommaire. — Un certain nombre d'auteurs ont cru pouvoir déterminer les constantes optiques des métaux massifs à partir de couches suffisamment épaisses de ces derniers obtenues par projection cathodique ou par évaporation. Ils pensaient éviter ainsi quelques causes d'erreurs introduites dans les mesures par la couche de transition due au polissage, l'altération des surfaces à l'air, etc.

Les constantes ainsi déterminées présentant des écarts avec celles qui sont déduites de l'étude du métal massif, ces auteurs en ont conclu le plus souvent que les surfaces polies produites sur ces derniers étaient recouvertes d'une couche amorphe ou altérées. Certains sont même allés jusqu'à penser que les résultats obtenus avec les couches évaporées sont supérieurs à ceux obtenus avec les métaux polis.

Il semble, à la lumière de résultats que nous avons obtenus récemment, que cette façon de voir appelle quelques réserves et que les écarts observés entre constantes des couches épaisses et constantes du métal massif correspondant, obtenues à partir de surfaces préparées, soit par polissage mécanique, soit par polissage électrolytique, ont leur origine essentiellement dans des différences de structure, les couches obtenues par projection cathodique ou évaporation étant en général lacunaires.

Introduction. — La détermination des constantes optiques des métaux présente un grand intérêt, non seulement parce qu'elle permet de mieux connaître les propriétés de ces derniers, mais aussi parce qu'elle fournit aux théoriciens de l'Optique des métaux des données numériques leur permettant de nombreuses études.

Les méthodes employées pour ces déterminations, lorsque le métal est pris à l'état massif, sont essentiellement des méthodes polarimétriques, basées sur l'étude de la lumière réfléchie sur une surface convenablement préparée du métal choisi. Cette réflexion, contrairement à ce qui se passe avec les rayons X, ne fait intervenir que la couche superficielle de cette surface (quelques longueurs d'onde au maximum). On conçoit, par conséquent, que la préparation de cette dernière constitue une opération essentielle, si l'on veut que les résultats obtenus soient vraiment caractéristiques du métal et non de la méthode de polissage employée.

Le plus souvent, le polissage crée une couche de transition qui est une source importante d'erreurs, aussi un certain nombre d'auteurs ont-ils pensé à remplacer les métaux pris à l'état massif par des couches suffisamment épaisses de ces derniers, obtenues par projection cathodique ou par vaporisation thermique.

Ce remplacement du métal massif poli par une lame d'épaisseur suffisante présente, pour la détermination des constantes optiques, un certain nombre d'avantages. Tout d'abord, certains métaux ne peuvent pas être obtenus à l'état massif en échantillons de dimensions suffisantes pour permettre la réalisation d'un miroir; d'autre part, il est certain que les surfaces de la plupart des métaux se modifient et même s'altèrent très rapidement à l'air. En opérant sous le vide même qui a servi à préparer les couches, on peut espérer éviter ce dernier inconvénient. En effet, si dans la projection cathodique, il est nécessaire d'opérer en présence d'un gaz résiduel, sous une pression il est vrai très faible, par contre, l'évaporation thermique s'effectue sous des vides de l'ordre de 10^{-5} mm de mercure, excluant toute altération de la surface par réaction chimique avec le gaz restant.

Tous ces faits ont incité un certain nombre d'auteurs et en particulier : H. E. Ives et H. B. Briggs [1] pour les métaux alcalins, H. M. O'Bryan [2] pour Al, Ba, Be, Ca, Ce, Mg, Mn, Ge, La, Sr; R. Kretzmann [3] pour Ag, Au, Ca; R. O. Bock [4] pour Zn, Ca; F. Bueche [5] pour Ni, Co, Fe, Mn, Ca, etc. à remplacer le métal massif par des couches suffisamment épaisses du même métal.

Les constantes ainsi déterminées présentant des écarts avec celles qui sont déduites de l'étude du métal massif, ces auteurs en ont déduit le plus souvent que les surfaces polies produites sur ces derniers étaient recouvertes d'une couche amorphe ou altérées. Certains sont même allés jusqu'à penser que les résultats obtenus avec les couches évaporées sont supérieurs à ceux obtenus avec les métaux polis. Il semble, à la lumière de résultats que nous avons obtenus récemment, que cette façon de voir appelle quelques réserves.

Nous limiterons notre exposé aux constantes optiques de lames d'or préparées par projection

cathodique et par évaporation thermique. Nous montrerons que les constantes optiques de ces lames, pratiquement invariables pour des épaisseurs supérieures à 20 mμ, sont différentes de celles que l'on peut déduire de l'étude d'une surface d'or massif.

Comparant ce résultat à ceux d'autres expérimentateurs, nous en conclurons que la possibilité d'arriver aux constantes du métal massif à partir de l'étude des propriétés de couches épaisses de ce même métal nous paraît être, dans l'état actuel des choses, assez aléatoire.

Constantes optiques de lames d'or préparées par projection cathodique. — F. Goos [6] a mesuré les facteurs de réflexion et de transmission de lames minces d'or préparées par projection cathodique. Connaissant les épaisseurs, déterminées par pesées, il en a déduit les indices de réfraction ν et d'extinction $\varkappa$ de ces lames par la méthode graphique de Murmann [7].

D. Malé a montré récemment [8] que cette façon d'opérer est incorrecte, car elle suppose que la densité du métal en lames minces est la même que celle du métal pris à l'état massif, et il a proposé une nouvelle méthode graphique permettant, pour chaque lame, la détermination *simultanée* des constantes optiques et de l'épaisseur. Comparant l'épaisseur trouvée par pesée et l'épaisseur calculée à partir des mesures optiques, il en déduit un taux de remplissage q, volume réel de métal contenu dans l'unité de volume de la couche mince supposée limitée par deux surfaces planes et parallèles.

La méthode de Malé a permis, pour la première fois, le calcul de ce taux de remplissage q et, par conséquent, la confrontation des résultats expérimentaux avec les théories du type de celle de Maxwell-Garnett [10].

Si l'on applique cette méthode de Malé aux mesures de Goos, on obtient les résultats suivants pour $\lambda = 2\,653$ Å et $\lambda = 3130$ Å.

d_1 (en mμ).	T.	R.	R′.	ν.	$\varkappa$.	d (en mμ).	q.
			$\lambda = 2\,653$ Å.				
7,04	0,487	0,179	0,025	1,5	1,4	9,5	0,74
10,6	0,369	0,235	0,066	1,5	1,4	14,4	0,74
15,9	0,249	0,309	0,150	1,3	1,55	20,4	0,78
26,5	0,112	0,375	0,260	1,1	1,55	33,1	0,80
42,4	0,026	0,367	0,290	1,1	1,5	54,3	0,78
53,0	0,016	0,347	0,278	1,0	1,4	59,7	0,88
Métal massif...........				1,0	1,2	–	–
			$\lambda = 3130$ Å.				
7,04	0,495	0,170	0,020	1,6	1,3	11,1	0,64
12,5	0,318	0,253	0,083	1,6	1,3	19,7	0,64
18,8	0,210	0,331	0,171	1,3	1,65	27,8	0,76
31,3	0,080	0,393	0,276	1,3	1,7	39,2	0,80
43,8	0,029	0,378	0,281	1,3	1,7	55	0,80
50,1	0,017	0,357	0,271	1,2	1,6	68,5	0,73
Métal massif...........				1,18	1,5	–	–

Pour chaque longueur d'onde sont données : dans la première colonne les épaisseurs déterminées par pesées; dans les colonnes 2, 3, 4, les valeurs des facteurs de transmission T et de réflexion R et R'; dans les colonnes 5 et 6, 7 les valeurs des constantes optiques ν et $\varkappa$ et de l'épaisseur d déterminées *simultanement* par la méthode de Malé; dans la colonne 8 les valeurs du coefficient de remplissage q.

Si l'on tient compte du fait que les erreurs dans la détermination des constantes optiques ν et $\varkappa$ et de l'épaisseur d sont de l'ordre de 10 pour 100, les résultats rapportés ci-dessus montrent que le taux de remplissage augmente avec l'épaisseur, mais qu'il est en pratique constant et voisin de 0,80 entre 20 et 50 mμ. Les lames, pour cette dernière épaisseur, transmettent entre 1 et 2 pour 100 de la lumière incidente.

Les dépôts obtenus par projection cathodique sont donc *lacunaires*, même pour des épaisseurs relativement grandes, et la densité est inférieure à celle de l'or à l'état massif. *Les valeurs des constantes optiques pour les plus grandes épaisseurs étudiées sont très voisines de celles obtenues pour le métal massif par Meier* [9]. (On a, en effet, d'après cet auteur pour $\lambda = 2\,653$ Å : $\nu = 1{,}0$ et $\varkappa = 1{,}20$ et pour $\lambda = 3130$ Å : $\nu = 1{,}18$ et $\varkappa = 1{,}50$.) Le fait que les couches sont nettement lacunaires ($q \simeq 0{,}80$) interdit cependant de conclure qu'il y a là autre chose qu'une simple coïncidence.

Constantes optiques de lames d'or préparées par vaporisation thermique. — Les déterminations *simultanées*, par la méthode de Malé, des constantes optiques et de l'épaisseur de lames minces d'or que nous avons préparées par vaporisation thermique ont donné les résultats suivants :

d (en mμ).	T.	R.	R′.	ν.	$\varkappa$.	d.	q.
			$\lambda = 4\,359$ Å.				
17,1	0,320	0,274	0,118	1,2	1,6	26,4	0,73
34,2	0,130	0,396	0,268	1,1	1,7	47,8	0,83
51,3	0,048	0,422	0,312	1,3	1,8	60,4	0,85
68,4	0,020	0,418	0,306	1,6	2,0	70,0	0,98
85,6	0,012	0,392	0,284	1,6	1,95	87	0,97
Métal massif...........				1,19	1,83	–	–
			$\lambda = 5\,461$ Å.				
17,1	0,448	0,324	0,226	0,50	2,0	21,7	0,79
34,2	0,186	0,600	0,524	0,40	2,3	42,4	0,82
51,3	0,067	0,728	0,664	0,40	2,4	62,5	0,82
68,4	0,026	0,774	0,738	0,35	2,3	76	0,90
85,6	0,012	0,792	0,756	0,35	2,3	94	0,91
Métal massif...........				0,70	2,42	–	–

D'après Meier [9], les valeurs de ν et $\varkappa$ pour le métal massif sont : pour $\lambda = 4\,359$ Å : $\nu = 1{,}19$, $\varkappa = 1{,}83$; pour $\lambda = 5\,461$ Å : $\nu = 0{,}70$, $\varkappa = 2{,}42$.

Ces valeurs sont nettement différentes de celles que nous avons trouvées pour les lames les plus épaisses.

Conclusions. — On constate que les constantes optiques des couches préparées par projection cathodique ont pratiquement toujours la même valeur, quelle que soit l'épaisseur, au-dessus d'une vingtaine de millimicrons.

On peut faire la même constatation pour les constantes optiques des couches préparées par vaporisation thermique.

Aux erreurs expérimentales près, les constantes optiques des couches minces préparées de la même façon sont pratiquement invariables au delà d'une vingtaine de millimicrons. C'est ce fait qui a vraisemblablement incité les auteurs qui se sont occupés de ces questions à conclure qu'en mesurant les constantes optiques des lames épaisses, c'est-à-dire pratiquement opaques aux rayons lumineux, on obtenait en fait les constantes optiques du métal massif.

Malheureusement, un examen plus attentif des résultats rapportés ci-dessus ne confirme pas entièrement ces conclusions. En effet, le taux de remplissage des couches ayant une épaisseur d'environ 50 mμ est voisin de 82 pour 100 aussi bien pour les couches cathodiques que pour les couches thermiques, bien que les structures de ces deux sortes de couches soient différentes. Pour des épaisseurs de 85 mμ, alors que les lames transmettent 1 pour 100 à peine de la lumière incidente et sont pratiquement opaques, le taux de remplissage des couches thermiques est de l'ordre de 94 pour 100.

La structure de ces couches, même pour des épaisseurs pour lesquelles elles sont opaques, est donc assez différente de celle du métal massif. Il est donc hasardeux de prétendre atteindre, en les étudiant, les constantes du métal massif. *Les écarts observés par différents auteurs entre constantes des couches épaisses et constantes du métal massif obtenues à partir de surfaces préparées, soit par polissage mécanique, soit par polissage électrolytique, ont donc à notre avis leur origine essentiellement dans des différences de structure.*

Ces différences de structure s'accentuent à mesure que l'épaisseur des couches diminue; la texture des lames minces devient de plus en plus lâche et le coefficient de remplissage diminue. De là les variations notables que subissent alors les constantes optiques.

Il y a d'ailleurs d'autres raisons pour que les constantes optiques obtenues à partir des couches, même épaisses, ne soient pas celles du métal massif. En effet, la constitution des lames, ainsi que l'avaient montré de nombreuses études optiques ou électriques et ainsi que l'ont confirmé les travaux récents effectués avec le microscope électronique, dépend de leur procédé de préparation (évaporation, pulvérisation cathodique, réaction en phase gazeuse ou liquide) et des modalités de cette préparation. Pour les lames préparées par évaporation, par exemple, de nombreux facteurs influent sur les propriétés des lames obtenues : nature et nettoyage du support, vitesse de préparation, température du support, vieillissement spontané, etc. De là, les désaccords observés entre les résultats obtenus par des auteurs différents ou même entre les résultats d'un même expérimentateur.

Comme le montre le microscope électronique, les couches très minces sont constituées par des gouttelettes de métal séparées les unes des autres par des espaces vides. Par l'augmentation de l'épaisseur, les microcristallites qui se forment ont des dimensions du même ordre que le libre parcours moyen des électrons de conduction dans le métal. Il en résulte que le déplacement de ces électrons est gêné et cela influe sur la conductibilité, l'absorption et, par conséquent, sur les constantes optiques.

Une autre cause qui intervient pour introduire des divergences est le fait que les constantes du métal massif sont calculées nécessairement à partir de mesures faites en incidence oblique. Une telle façon de procéder appelle de sérieuses réserves dès qu'il s'agit de couches même épaisses. D'après Maxwell-Garnett [10], les lames sont anisotropes et, de plus, les particules qui les constituent ne sont pas sphériques. Cela explique probablement le fait que Försterling [11] et ses élèves ont trouvé, à partir de mesures faites en incidence oblique, des épaisseurs dont la partie imaginaire n'était pas négligeable. Il importe, si l'on ne veut pas tenir compte de cette anisotropie, d'effectuer toutes les mesures en incidence normale. Faute de prendre cette précaution, les résultats risquent d'être incohérents et l'on peut être amené, comme l'ont fait différents auteurs, à la conclusion que les lames sont hétérogènes.

Enfin H. Schopper [12] a montré que les lames épaisses possèdent des couches de transition côté air et côté support. Ces couches de transition introduisent des erreurs dans les mesures dont les précédents expérimentateurs n'ont pas tenu compte. La supériorité que l'on croyait pouvoir attribuer aux lames, par suite de l'absence de la couche superficielle produite par le polissage dans le cas du métal massif, est donc moins grande que l'on ne pensait.

La possibilité de déterminer les constantes optiques du métal massif à partir des lames épaisses nous semble donc discutable. Il se peut que, dans certaines conditions de préparation et d'étude de ces lames, on arrive à des constantes voisines de celles du métal massif mais, dans l'état actuel des choses, un pareil résultat ne peut être que l'effet du hasard. Il n'est donc pas étonnant qu'il n'y ait pas toujours accord entre les résultats que l'on obtient à partir

des lames épaisses et ceux que l'on obtient au moyen d'échantillons de métaux massifs dont la surface a été préparée soit par polissage mécanique soit par polissage électrolytique.

Manuscrit reçu le 6 juin 1953.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Ives H. E. et Briggs H. B. — *J. Opt. Soc. Amer.*, 1936, **26**, 238; 1936, **26**, 122; 1937, **27**, 181; 1937, **27**, 395.
[2] O'Bryan H. M. — *J. Opt. Soc. Amer.*, 1936, **26**, 122.
[3] Kretzmann R. — *Ann. Physik*, 1940, **37**, 303.
[4] Bock R. O. — *Phys. Rev.*, 1945, **68**, 210.
[5] Bueche F. — *J. Opt. Soc. Amer.*, 1948, **38**, 806.
[6] Goos F. — *Z. Physik*, 1937, **106**, 606.
[7] Murmann H. — *Z. Physik*, 1933, **80**, 161; 1936, **101**, 643.
[8] Malé D. — *C. R. Acad. Sc.*, 1950, **230**, 1349.
[9] Meier. — *Ann. Physik*, 1910, **31**, 1017.
[10] Maxwell-Garnett J. C. — *Phil. Trans. Faraday Soc.*, 1904, A **203**, 385.
[11] Försterling K. — *Ann. Physik*, 1937, **3**, 745.
[12] Schopper H. — *Z. Physik*, 1951, **130**, 427.

LE JOURNAL DE PHYSIQUE ET LE RADIUM. TOME 14, NOVEMBRE 1953, PAGE 587.

DÉTERMINATION DES FACTEURS DE RÉFLEXION, DE TRANSMISSION ET D'ABSORPTION DE LAMES MINCES D'OR OBTENUES PAR ÉVAPORATION

Par P. ROUARD, D. MALÉ et J. TROMPETTE,
Laboratoire de Physique générale de la Faculté des Sciences de Marseille.

Sommaire. — On a déterminé les facteurs de réflexion, de transmission et d'absorption de couches d'or déposées sur du verre, dont les épaisseurs étaient comprises entre 0 et 150 mμ.
Pour éviter des différences de structure entre les lames d'épaisseurs différentes, ces dernières sont préparées simultanément sur le même support. On arrive à ce résultat grâce à un disque, genre disque de Talbot, interposé entre la source et le support, tout près de ce dernier. L'étude des lames obtenues est faite de façon à réduire au minimum les erreurs dues à leur évolution après la préparation.

Introduction. — Un certain nombre de travaux ont déjà été consacrés à la détermination du facteur de réflexion côté air R, du facteur de réflexion côté support R' et du facteur de transmission T de lames très minces d'or déposées par projection cathodique sur du verre ou du quartz.

Par contre, on ne possède encore sur les facteurs de réflexion, de transmission et d'absorption des lames minces d'or obtenues par vaporisation thermique que des résultats incomplets ou difficiles à interpréter. P. J. Haringhuisen, D. A. Was et A. M. Kruithof [1] ont déterminé les facteurs de réflexion et de transmission de lames minces d'or entre 5 000 et 8 240 Å, mais leurs couches étant déposées sur des lames support en verre à faces planes et parallèles, ils n'ont pas pu mesurer le facteur de réflexion dans le verre sur l'or R' et le facteur d'absorption correspondant : $A' = 1 - R' - T$. Un travail plus récent de R. S. Sennett et G. D. Scott [2] a jeté de vives lueurs sur la structure des couches minces d'argent et de quelques autres métaux, dont l'or, suivant les conditions de préparation. Malheureusement les déterminations de R' et A' ne sont pas faites, les supports employés étant à faces planes et parallèles, tandis que les déterminations de R, T et $A = 1 - R - T$ semblent faites approximativement. Ces auteurs ne tiennent pas compte, en effet, d'une manière rigoureuse de l'influence de la présence du support et des réflexions multiples dans la couche et dans le support sur les résultats obtenus. De plus, ils ne donnent aucun résultat de mesures de R, T et A pour l'or. J. Krautkrämer [3] a opéré avec un support prismatique en silice fondue, ce qui lui a permis de mesurer R, R', T pour des épaisseurs d'or allant de 1,7 à 28,1 mμ. Il admet lui-même que pour des épaisseurs supérieures à 30 mμ ses couches ne sont pas homogènes. A notre avis, elles ne le sont d'ailleurs pas non plus pour les épaisseurs inférieures à 30 mμ, car la relation de Wolter : $A' = n_2 A$ (n_2, indice du support) n'est pas alors vérifiée et tout se passe comme si les couches avaient des propriétés différentes côté air et côté support.

Dans ces conditions, il nous a semblé que la question méritait d'être reprise et nous avons mesuré

les facteurs de réflexion R et R', de transmission T et d'absorption A et A' de lames minces d'or, d'épaisseurs comprises entre 0 et 150 mμ, déposées sur des supports prismatiques en verre par évaporation.

Préparation des couches et repérage de leurs épaisseurs. — Il est bien établi à présent que la structure et partant les propriétés optiques des lames minces sont, pour une épaisseur donnée, fonctions d'un certain nombre de facteurs : méthode employée pour obtenir le dépôt, pression et gaz résiduels, vitesse de la projection, température du support au moment de la projection, temps qui s'est

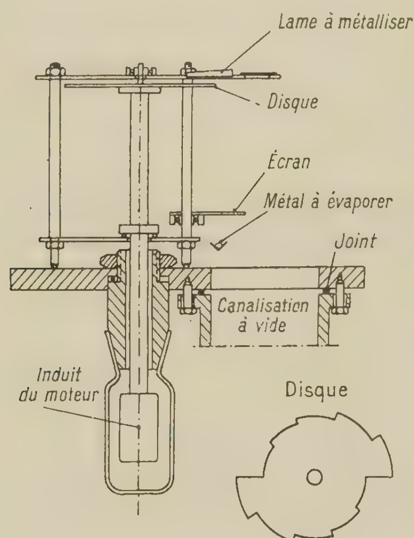


Fig. 1. — Intérieur de l'évaporateur.

écoulé entre le moment où la lame a été préparée et celui où elle a été étudiée, etc.

Par conséquent, lorsque l'on veut, par exemple, tracer les courbes donnant les variations de R, R', T, A, A', en fonction de l'épaisseur, il apparaît indispensable, si l'on veut obtenir des résultats cohérents, que les lames d'épaisseurs différentes utilisées pour les mesures aient toutes été préparées et étudiées simultanément, de façon que leurs structures soient rigoureusement identiques. Dans ce but nous avons utilisé un évaporateur déjà décrit par D. Malé [4] dont le dispositif essentiel est un disque, analogue à un disque de Talbot (*fig.* 1) entraîné par un moteur asynchrone monophasé dont l'induit tourne dans le vide, sous la platine de l'évaporateur, dans un tube de verre. L'inducteur est dans l'air. Un autotransformateur du type « variac » permet de faire varier la vitesse de rotation.

Le disque tourne devant la lame support prismatique parallèlement à la face à métalliser et à quelques dixièmes de millimètres d'elle. On peut ainsi obtenir simultanément cinq secteurs ayant des épaisseurs croissant en progression arithmétique. Une lamelle de microscope, métallisée en même temps, permet d'obtenir par pesée avant et après la métallisation, un repérage de l'épaisseur maximum. On déduit facilement de cette dernière les épaisseurs intermédiaires. Cette façon de déterminer les épaisseurs n'est évidemment qu'un procédé commode de repérage. Il est facile, par la méthode de Malé [4], d'obtenir les épaisseurs vraies correspondantes.

Détermination des propriétés optiques. — Les facteurs de réflexion, de transmission et d'absorption ont été déterminés au moyen d'un appareillage déjà décrit [4] et qui comporte essentiellement un monochromateur, une cellule photoélectrique au cæsium, un amplificateur à résistances et un galvanomètre. Les mesures ont été faites pour trois radiations du spectre visible, de longueurs d'onde respectives 4 358, 5 461 et 5 893 Å, par comparaison directe entre le flux lumineux incident et les flux lumineux réfléchis et transmis. On a tenu compte de l'absorption dans le verre support et des réflexions sur la face non métallisée quand elles interviennent. L'angle d'incidence était voisin de 7°, c'est-à-dire que l'incidence était quasi normale. Toutes les mesures étaient faites en quelques heures. On ne les commençait qu'après avoir laissé les lames 1 h sous le vide ayant servi à les préparer.

Résultats. — Les résultats obtenus sont réunis dans les tableaux suivants :

Épaisseurs (en mμ).	T.	R.	R'.	A.	A'.
		$\lambda = 4\,358$ Å.			
0	0,958	0,042	0,042	0	0
1,9	0,814	0,079	0,016	0,107	0,170
3,8	0,692	0,104	0,002	0,204	0,308
5,7	0,655	0,124	0,001	0,221	0,344
7,6	0,564	0,151	0,009	0,285	0,427
9,6	0,518	0,172	0,016	0,310	0,466
16,5	0,320	0,283	0,114	0,397	0,566
17,1	0,320	0,274	0,121	0,406	0,559
31,3	0,150	0,382	0,253	0,468	0,597
32,9	0,134	0,404	0,257	0,462	0,609
34,2	0,130	0,397	0,267	0,473	0,603
49,3	0,054	0,419	0,306	0,541	0,640
51,3	0,049	0,424	0,315	0,527	0,636
62,6	0,028	0,403	0,313	0,569	0,650
65,8	0,025	0,396	0,318	0,579	0,657
68,4	0,020	0,417	0,305	0,563	0,675
82,2	0,012	0,393	0,307	0,593	0,682
85,6	0,012	0,391	0,283	0,597	0,705
93,9	0,003	0,384	0,306	0,616	0,691
125,5	–	0,382	0,302	0,618	0,698
157	–	0,375	0,296	0,625	0,704

Épaisseurs (en mμ).	*T.*	*R.*	*R'.*	*A.*	*A'.*
		λ = 5 461 Å.			
0	0,958	0,042	0,042	0	0
1,9	0,767	0,076	0,008	0,256	0,225
3,8	0,641	0,125	0,0045	0,234	0,355
5,7	0,600	0,142	0,011	0,258	0,389
7,6	0,579	0,165	0,036	0,256	0,385
9,6	0,556	0,181	0,047	0,263	0,396
16,4	0,482	0,307	0,216	0,211	0,302
17,1	0,448	0,323	0,226	0,229	0,326
31,3	0,202	0,547	0,458	0,251	0,340
32,9	0,221	0,571	0,474	0,208	0,302
34,2	0,186	0,608	0,525	0,206	0,289
49,3	0,077	0,714	0,674	0,209	0,249
51,3	0,066	0,732	0,668	0,202	0,266
62,6	0,033	0,750	0,690	0,217	0,277
65,8	0,032	0,767	0,724	0,201	0,244
68,4	0,026	0,774	0,733	0,200	0,236
82,2	0,012	0,783	0,758	0,205	0,230
85,6	0,012	0,795	0,757	0,193	0,231
93,9	0,004	0,773	0,732	0,223	0,264
125,5	0,001	0,774	0,747	0,225	0,252
157	–	0,750	0,729	0,25	0,271

Épaisseurs (en mμ).	*T.*	*R.*	*R'.*	*A.*	*A'.*
		λ = 5 893 Å.			
0	0,958	0,042	0,042	0	0
1,9	0,765	0,0785	0,010	0,156	0,225
3,8	0,595	0,137	0,006	0,268	0,400
5,7	0,564	0,154	0,016	0,282	0,419
7,6	0,544	0,197	0,04	0,259	0,416
9,6	0,528	0,212	0,078	0,259	0,394
16,5	0,423	0,417	0,349	0,160	0,223
17,1	0,407	0,421	0,370	0,172	0,223
31,3	0,156	0,701	0,632	0,143	0,212
32,9	0,141	0,732	0,683	0,127	0,176
34,2	0,133	0,731	0,688	0,136	0,179
49,3	0,045	0,846	0,811	0,109	0,144
51,3	0,042	0,857	0,822	0,101	0,136
62,6	0,017	0,867	0,852	0,116	0,131
65,8	0,017	0,899	0,875	0,084	0,108
68,4	0,012	0,888	0,876	0,10	0,112
82,2	0,008	0,90	0,887	0,092	0,105
85,6	0,005	0,921	0,865	0,075	0,130
93,9	0,001	0,895	0,877	0,104	0,122
125,5	–	0,898	0,873	0,102	0,127
157	–	0,878	0,868	0,122	0,132

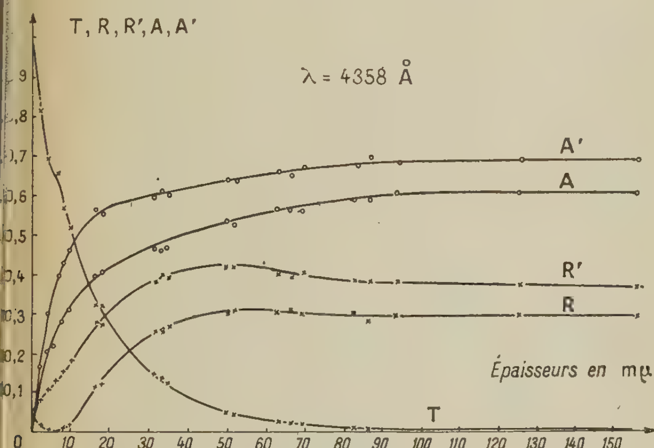


Fig. 2. — Variations des facteurs de réflexion, de transmission et d'absorption de l'or, en fonction de l'épaisseur pour λ = 4 359 Å.

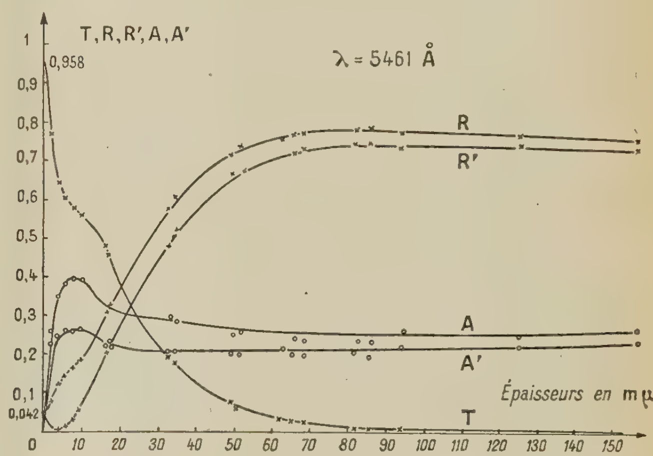


Fig. 3. — Variations des facteurs de réflexion, de transmission et d'absorption de l'or, en fonction de l'épaisseur, pour λ = 5 461 Å.

Les nombres ci-dessus permettent de tracer les courbes des figures 2, 3 et 4. On remarquera que, pour chacune des longueurs d'onde étudiées, le facteur de réflexion dans le verre sur le métal R' passe par un minimum très voisin de zéro pour une épaisseur de l'ordre de 4 mμ pour 5 893 et 5 461 Å, et de 6 mμ pour λ = 4 358 Å. La position de ce minimum variant avec la longueur d'onde, on retrouve les résultats déjà notés par Rouard [5] avec l'or cathodique, c'est-à-dire qu'un faisceau de lumière blanche ayant subi, sous l'incidence normale, une réflexion dans le verre sur le métal présente des couleurs variées avec l'épaisseur du métal lorsque cette dernière est inférieure à 7 ou 8 mμ.

Le facteur de réflexion côté air R ne présente pas de minimum, mais à peine une très faible variation de pente se produisant d'ailleurs pour des épaisseurs légèrement supérieures. Là encore on retrouve quelque chose d'analogue à ce qui se produit avec les couches d'or cathodique.

Pour des épaisseurs supérieures à 10 mμ, R et R' suivent une évolution parallèle et passent tous deux par un maximum vers 50 mμ pour λ = 4 358 Å, vers 80 mμ pour 5 461 et 5 893 Å. Ce maximum est

d'autant plus marqué que la longueur d'onde est plus courte.

Le facteur de transmission T présente une variation notable de pente aux environs de 10 mμ. Cette variation est beaucoup moins nette pour les courtes longueurs d'onde.

Les facteurs d'absorption $A = 1 - R - T$ et $A' = 1 - R' - T$ ont été calculés à partir des valeurs obtenues expérimentalement pour R, R' et T, en négligeant la lumière diffusée. Tandis que pour $\lambda = 4\,358$ Å les deux facteurs d'absorption croissent régulièrement avec l'épaisseur, ces mêmes facteurs présentent un maximum très net pour $\lambda = 5\,461$ Å et surtout pour $\lambda = 5\,893$ Å. Pour cette dernière longueur d'onde et pour une épaisseur voisine de 10 mμ les lames absorbent une quantité de lumière près de quatre fois supérieure à celle qu'absorbent des lames beaucoup plus épaisses. De plus, pour des couches suffisamment épaisses, cette absorption diminue lorsque la longueur d'onde augmente. Elle est plus grande lorsque la lumière incidente arrive côté verre que lorsqu'elle arrive côté air (A' toujours plus grand que A). Tout ceci est en parfait accord avec la théorie classique.

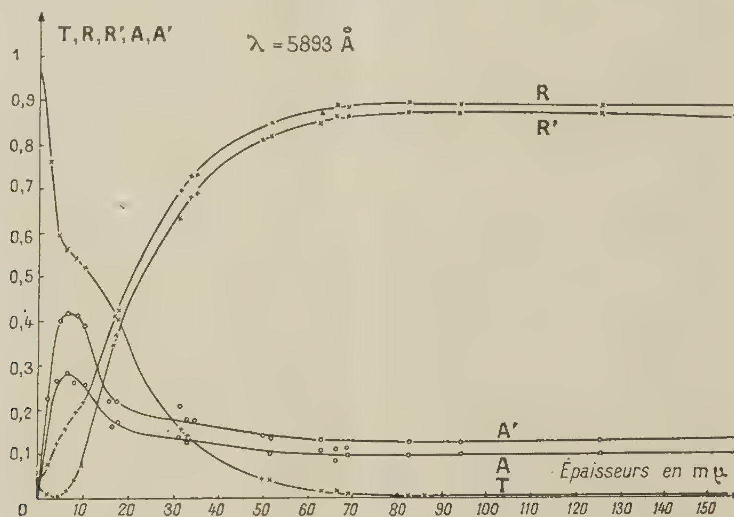


Fig. 4. — Variations des facteurs de réflexion, de transmission et d'absorption de l'or, en fonction de l'épaisseur, pour $\lambda = 5\,893$ Å.

Ces résultats présentent, en ce qui concerne les facteurs de réflexion et d'absorption, de grandes analogies avec ceux obtenus par R. C. Faust [6] pour des couches minces d'argent, préparées par vaporisation. Par contre, le maximum observé par ce dernier auteur pour le facteur de transmission n'a pas été retrouvé. Il est d'ailleurs possible qu'il apparaisse pour des couches préparées avec des vitesses de projection différentes de celles que nous avons utilisées.

Manuscrit reçu le 6 juin 1953.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Haringhuisen P. J., Was D. A. et Kruithof A. M. — *Physica*, 1937, **4**, 695.
[2] Sennett R. S. et Scott G. D. — *J. Opt. Soc. Amer.*, 1950, **40**, 203.
[3] Krautkrämer J. — *Ann. Physik*, 1938, **32**, 537.
[4] Malé D. — Thèse de doctorat, Paris, 1953. A paraître dans les *Annales de Physique*.
[5] Rouard P. — *Rev. Optique*, 1934, **13**, 73 et *Ann. Physique*, 1937, **7**, 291.
[6] Faust R. C. — *Phil. Mag.*, 1950, **41**, 1238.

SUR QUELQUES APPLICATIONS DU FORMALISME DE L'OPÉRATEUR D'ÉVOLUTION (1)

Par A. VISCONTI (2),
Institut Henri Poincaré, Paris.

Sommaire. — Applications du formalisme de l'opérateur d'évolution à une théorie de la matrice S, à la déduction de principes variationnels pour le calcul des amplitudes de transition et à une théorie de l'amortissement, en supposant, pour tous ces cas, que l'interaction ou la perturbation sont fonctions explicites du temps.

Introduction. — Nous nous sommes préoccupés dans des publications antérieures [11] d'établir une théorie de l'opérateur d'évolution qui, à partir d'un seul et unique formalisme intégral, permette d'obtenir, en variant la représentation adoptée, aussi bien le formalisme de Schwinger et Lippman [7] que celui de Feynman [2]. Le but de l'article présent est l'étude d'un certain nombre d'applications de ce formalisme.

Les deux premiers paragraphes portent sur un exposé sommaire, mais suffisamment complet, d'un certain nombre de résultats généraux : le premier paragraphe énumère l'ensemble des équations intégrales auxquelles satisfait l'opérateur d'évolution et rappelle les liens existant entre le formalisme proposé et ceux de Schwinger et Feynman. Le deuxième paragraphe étudie, d'abord, les diverses formes que peut prendre l'opérateur d'évolution d'un système sans interaction — et, plus généralement, d'un système à hamiltonien indépendant de t — lorsqu'on lui applique une transformation de Fourier temporelle. Puis on considère l'expression de ce même opérateur, en représentation q, au moyen d'opérateurs intégraux : cette dernière expression permet d'obtenir les formes proposées par Feynman.

Ces deux premiers paragraphes rappellent essentiellement des résultats généaaux de ce formalisme [11 *a*, *b*, *c*], tandis que les paragraphes suivants ont trait à des applications.

Le troisième paragraphe propose donc une théorie de la matrice S lorsque l'on suppose l'interaction fonction explicite du temps. C'est là une hypothèse, généralement sous-entendue, qui est à la base de toute théorie S, puisque l'interaction, comme il est bien connu, doit être établie adiabatiquement. Nous utilisons pour cette étude un certain nombre de théorèmes qui sont classiques dans l'étude des transformations de Fourier et de Laplace que nous étendons au cas des opérateurs. Nous exprimons les amplitudes de transition entre un état initial donné à l'instant t_0 et un état final donné à l'instant t au moyen du transformé de Fourier temporel de l'opérateur d'évolution et nous cherchons la limite de cette amplitude lorsque t et t_0 tendent respectivement vers $+$ et $-\infty$. Les formules ainsi obtenues se réduisent à des formules connues lorsque H' est indépendant de t.

Le quatrième paragraphe peut être envisagé comme une application de la méthode développée au paragraphe précédent : se plaçant en représentation x, dans le cas d'un corpuscule unique soumis à une certaine perturbation, les probabilités de transition sont calculées lorsque états initial et final, renvoyés respectivement à $+$ et $-\infty$, sont ceux de la particule libre. Les résultats ont une forme simple dans l'espace quadridimensionnel impulsion-énergie et l'on obtient en particulier les formules bien connues de Feynman.

Le cinquième paragraphe s'occupe de donner des principes variationnels d'abord pour un opérateur $\mathcal{U}(t, t_0)$, puis pour le cas de la matrice S. Dans ces deux cas, les principes que nous proposons se distinguent de ceux que l'on donne habituellement par le fait que l'expression $\Omega(t)$ à faire varier permet d'obtenir à la fois l'équation d'évolution et sa résolvante de Volterra, alors que l'expression stationnaire de $\Omega(t)$ est un opérateur $\Omega_{st}(t)$ dont les éléments de matrice sont, comme il se doit, les amplitudes de transition. Dans un calcul effectif, il suffit de partir d'une fonction d'essai pour la résolvante, d'en déduire par une intégration l'opérateur d'évolution et de porter les opérateurs ainsi obtenus dans l'expression à faire varier pour obtenir l'opérateur $\Omega_{st}(t)$: on vérifie que l'approximation ainsi obtenue est bonne. Ces principes sont valables comme précédemment, pour une interaction dépendant explicitement de t. Dans le cas où H' en est indépendant, ils conduisent à des formes plus simples d'application plus facile.

Le sixième paragraphe comporte essentiellement une mise au point de l'équation de Heitler-Peng [5], [6] modifiée par Gora-Paul [8] : la déduction que nous présentons nous semble intuitive dans son souci de séparer les transitions intérieures à une certaine couche d'énergie des transitions extérieures à cette couche. Ceci revient à séparer

(1) Extrait d'une Thèse de Doctorat soutenue à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris, le 10 mars 1953.

(2) Attaché de Recherches au Centre National de la Recherche Scientifique.

l'espace de Hilbert des vecteurs d'état considérés en deux sous-espaces complémentaires, l'équation en question s'obtenant quand on élimine entre certaines équations valant chacune dans son sous-espace des grandeurs extérieures à la couche considérée.

Un septième paragraphe est consacré à l'extension de la solution du type « d'amortissement » sous la forme d'Arnous et Zienau [1], lorsque l'interaction H' dépend explicitement du temps.

Enfin, un Appendice groupant et explicitant certaines techniques et formules mathématiques que nous avons utilisées termine ce travail.

1. Equations d'évolution. — Un système de la Mécanique quantique étant donné, soit $\psi(t)$ son vecteur d'état. Par définition, l'opérateur d'évolution $\mathcal{U}(t, t_0)$ satisfait à l'égalité :

$$\psi(t) = \mathcal{U}(t, t_0)\,\psi(t_0).$$

Nous nous proposons de grouper dans ce paragraphe, en renvoyant à [11 c] pour une étude et des démonstrations détaillées, les relations auxquelles satisfait l'opérateur $\mathcal{U}(t, t_0)$.

Supposons que le système soit décrit par un hamiltonien :

$$H(t) = H_1(t) + H_2(t),$$

soient $\mathcal{U}(t, t_0)$ et $\mathcal{U}_1(t, t_0)$ les opérateurs d'évolution du système total et du système décrit par $H_1(t)$ et supposé isolé; $U(t, t_0)$ satisfait aux équations intégrales suivantes :

$$\mathcal{U}_1(t, t_0) = \mathbf{1} - i\int_{t_0}^{t} H_1(\tau)\,\mathcal{U}_1(\tau, t_0)\,\mathrm{d}\tau, \quad (1.1\,a)$$

$$\mathcal{U}(t, t_0) = \mathcal{U}_1(t, t_0) - i\int_{t_0}^{t} \mathcal{U}_1(t, \tau)\,H_2(\tau)\,\mathcal{U}(\tau, t_0)\,\mathrm{d}\tau. \quad (1.1\,b)$$

On vérifie que $\mathcal{U}(t, t_0)$ est une solution de l'équation d'ondes du système total qui pour $t = t_0$ se réduit à l'opérateur d'évolution du système défini par $H_1(t)$ et supposé isolé, c'est-à-dire à 1.

En formulation covariante, ces équations s'écrivent :

$$\mathcal{U}_1[\sigma, \sigma_0] = \mathbf{1} - i\int_{\sigma_0}^{\sigma} \mathcal{H}_1(x')\,\mathcal{U}_1[\sigma', \sigma_0]\,\mathrm{d}\omega'(x'), \quad (1.2\,a)$$

$$\mathcal{U}[\sigma, \sigma_0] = \mathcal{U}_1[\sigma, \sigma_0] - i\int_{\sigma_0}^{\sigma} \mathcal{U}_1[\sigma, \sigma']\,\mathcal{H}_2(x')\,\mathcal{U}[\sigma', \sigma_0]\,\mathrm{d}\omega'(x'). \quad (1.2\,b)$$

où $\mathcal{H}_1(x')$, $\mathcal{H}_2(x')$ sont les densités respectives des hamiltoniens $H_1(t)$ et $H_2(t)$; le point x' appartient à la surface du genre espace σ' et $\mathrm{d}\omega'$ est un élément de volume de l'espace-temps.

En fait, $H_1(t)$ sera très souvent supposé indépendant de t et sera désigné par H_0, de sorte que

$$\mathcal{U}_1(t, t_0) \equiv \mathcal{U}_0(t - t_0) \equiv \exp[-i(t - t_0)H_0]. \quad (1.3)$$

C'est le cas de deux systèmes en interaction : H_0 décrivant les deux systèmes évoluant isolément l'un de l'autre, $H'(t)$ leur mutuelle interaction; on peut d'ailleurs définir $\mathcal{U}_0$ indépendamment de toute formulation hamiltonienne.

Conjointement à l'ensemble des équations (1,1) et (1,2), on peut considérer un opérateur $\mathcal{U}^{\mathrm{col}}(t, t_0)$ défini par une équation intégrale dont les limites d'intégration sont $\mp\infty$:

$$\mathcal{U}^{\mathrm{col}}(t, t_0) = \mathcal{U}_0(t - t_0) - i\int_{-\infty}^{+\infty} \mathcal{G}(t - \tau)\,H'(\tau)\,\mathcal{U}^{\mathrm{col}}(\tau, t_0)\,\mathrm{d}\tau \quad (1.4)$$

L'opérateur $\mathcal{G}$ se détermine en écrivant que $\mathcal{U}^{\mathrm{co}}$ est solution de l'équation d'ondes (équation aux dérivées partielles), les conditions initiales et aux limites devant être discutées et précisées dans chaque cas. On trouve ainsi que $\mathcal{G}(t)$ est une solution de

$$\left(H_0 - i\frac{\partial}{\partial t}\right)\mathcal{G}(t) = -i\,\delta(t). \quad (1.5)$$

C'est donc une solution élémentaire (communément dite fonction de Green) du problème non perturbé : c'est là au point de vue analytique une différence essentielle avec le groupe d'équations (1,1) dont le noyau $-i\,\mathcal{U}_0(t - \tau)$ est une solution de Cauchy du problème non perturbé.

En sous-entendant un facteur de convergence infiniment voisin de 1, on peut chercher une solution de (1.5) de la forme

$$\mathcal{G}(t) = \alpha(t)\,\mathcal{U}_0(t),$$

on trouve que $\alpha(t)$ est solution de

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t} = \delta(t).$$

Nous serons amené à considérer plus spécialement les trois expressions suivantes de $\alpha(t)$:

$$\theta_+(t) = \begin{cases} 1 & \text{si } t > 0, \\ 0 & \text{si } t < 0, \end{cases} \qquad \theta_-(t) = \begin{cases} 0 & \text{si } t < 0, \\ 1 & \text{si } t > 0, \end{cases}$$

$$\frac{1}{2}\varepsilon(t) = \begin{cases} \dfrac{1}{2} & \text{si } t > 0, \\ -\dfrac{1}{2} & \text{si } t < 0, \end{cases}$$

auxquelles correspondront trois formes du noyau G qui s'écriront (en sous-entendant comme précédemment le facteur de convergence) :

$$\mathcal{U}_{\substack{\mathrm{av}\\0}}^{\mathrm{ret}}(t) = \mp\,\theta_\pm(t)\,\mathcal{U}_0(t), \qquad \overline{\mathcal{U}}_0(t) = \frac{1}{2}\varepsilon(t)\,\mathcal{U}_0(t), \quad (1.6)$$

d'où le groupe d'équations

$$\mathcal{U}_{\substack{\mathrm{ret}\\\mathrm{av}}}(t, t_0) = \mathcal{U}_0(t - t_0) \pm i\int_{\infty}^{+\infty} \mathcal{U}_{\substack{\mathrm{av}\\0}}^{\mathrm{ret}}(t - \tau)\,H'(\tau)\,\mathcal{U}_{\substack{\mathrm{ret}\\\mathrm{av}}}(\tau, t_0)\,\mathrm{d}\tau, \quad (1.7a)$$

$$\overline{\mathcal{U}}(t, t_0) = \mathcal{U}_0(t - t_0) - i\int_{-\infty}^{+\infty} \overline{\mathcal{U}}_0(t - \tau)\,H'(\tau)\,\overline{\mathcal{U}}(\tau, t_0)\,\mathrm{d}\tau. \quad (1.7\,b)$$

Ces équations sont à la base d'une théorie de la matrice S (*cf.* § 3). Il n'y a aucune difficulté à écrire les équations (1.7) sous forme covariante :

$$\mathcal{U}_{\substack{\text{ret}\\ \text{av}}}[\sigma, \sigma_0] = \mathcal{U}_0[\sigma, \sigma_0] \pm i\int_{-\infty}^{+\infty} \mathcal{U}_{\substack{\text{ret}\\ \text{av}\\ 0}}[\sigma, \sigma']\mathcal{H}'(x') \times \mathcal{U}_{\substack{\text{ret}\\ \text{av}}}[\sigma', \sigma_0]\, d\omega' \quad (1.8)$$

de même pour l'équation (1.7 *b*). Le terme $\mathcal{U}_0(t-t_0)$ du second membre peut être remplacé par $\mathcal{U}^{\text{ret}}_{\substack{\text{av}\\ 0}}(t-t_0)$ (³).

La forme des équations ainsi obtenues peut se simplifier au moyen de transformations fonctionnelles. Réservant l'étude des transformations de Fourier pour les paragraphes suivants, on peut considérer le cas d'une transformation fonctionnelle $T(t)$ commutant avec $\int_{t_0}^{t} \ldots \mathrm{d}t$. Plus précisément, restreignons-nous au cas $\mathcal{U}_1 = \mathcal{U}_0$ et à la transformation

$$T(t) = \mathcal{U}_0(t))$$

Posant

$$\left.\begin{aligned} \mathcal{U}_i(t, t_0) &= \mathcal{U}_0^{-1}(t)\,\mathcal{U}(t, t_0)\,\mathcal{U}_0(t_0), \\ H_i(t) &= \mathcal{U}_0^{-1}(t)\,\mathcal{H}'(t)\,\mathcal{U}_0(t), \end{aligned}\right\} \quad (1.9)$$

l'équation (1.1 *b*) s'écrit

$$\mathcal{U}_i(t, t_0) = \mathbf{1} - i\int_{t_0}^{t} H_i(\tau)\,\mathcal{U}_i(\tau, t_0)\,\mathrm{d}\tau. \quad (1.10\,a)$$

et en formulation covariante :

$$\mathcal{U}_i[\sigma, \sigma_0] = \mathbf{1} - i\int_{\sigma_0}^{\sigma} \mathcal{H}_i(x')\,\mathcal{U}_i[\sigma', \sigma_0]\,\mathrm{d}\omega'; \quad (1.10\,b)$$

cette dernière équation n'est autre que l'équation intégrale de Tomonaga-Schwinger. L'équation (1.10*a*) aussi bien que l'équation (1.10 *b*), est bien adaptée à un formalisme du type S avec t, t_0 tendant respectivement vers $\pm\infty$, puisque le terme $\mathcal{U}_0(t-t_0)$, dont l'interprétation pour t et t_0 tendant vers l'infini demandait quelques précautions, a disparu. Le comportement asymptotique de la solution

$$\mathcal{S} = \lim_{\substack{t=+\infty\\ t_0=-\infty}} \mathcal{U}_i(t, t_0)$$

est conditionné uniquement par l'opérateur d'interaction $H_i(t)$ qui contient le facteur de convergence. Néanmoins nous verrons dans les paragraphes 3 et 4 qu'il n'est pas toujours avantageux de reculer de cette façon les difficultés de convergence : les méthodes exposées dans ces paragraphes, qui les résolvent par l'introduction d'intégrales portant sur des contours bien déterminés, peuvent être quelquefois préférables. Nous ne poursuivrons pas plus loin l'étude de l'opérateur S en représentation d'interaction, renvoyant au Mémoire connu de Schwinger et à bien d'autres Mémoires dont une bibliographie complète se trouve dans [11 *c*].

Nous venons de résumer sommairement une première méthode qui met en évidence la variance des équations utilisées en introduisant la densité $\mathcal{H}_i(x')$ de l'hamiltonien d'interaction : c'est, comme on le sait, une méthode dont l'élaboration est due à Stückelberg, Tomonaga et Schwinger. Mais on peut d'une autre façon mettre en évidence cette variance : cette deuxième méthode va nous conduire à l'équation de Feynman et elle est d'ailleurs à l'origine de ce travail. Considérons une particule — pour plus de simplicité dans l'écriture — et plaçons-nous dans la représentation q. On peut faire correspondre aux opérateurs $\mathcal{U}$ et $\mathcal{U}_0$ des opérateurs intégraux (*cf.* Appendice pour les définitions, ainsi que [11 *b*, *c*]; pour une justification rigoureuse, *cf.* [9, VI, § 3]) :

$$\left.\begin{aligned} \mathcal{U}(t, t_0) &= \int \mathrm{d}^3\xi\, K(\mathbf{x}, t; \xi, t_0)\{\ \ \}, \\ \mathcal{U}_0(t, t_0) &= \int \mathrm{d}^3\xi\, K_0(\mathbf{x}-\xi, t-t_0)\{\ \ \} \end{aligned}\right\} \quad (1.11)$$

dont les noyaux (ou densités intégrales) sont

$$\left.\begin{aligned} K(\mathbf{x}, t; \boldsymbol{\xi}, t_0) &= \mathcal{U}(t, t_0)\,\delta(\mathbf{x}-\boldsymbol{\xi}), \\ K_0(\mathbf{x}-\boldsymbol{\xi}, t-t_0) &= \mathcal{U}_0(t-t_0)\,\delta(\mathbf{x}-\boldsymbol{\xi}). \end{aligned}\right\} \quad (1.12)$$

Comme il est bien connu, il est facile de donner une expression de K_0 à partir des $\Phi_n(x)$ fonctions propres de H_0 :

$$K_0(\mathbf{x}-\xi, t-t_0) = \Sigma\Phi_n(\mathbf{x})\,\tilde{\Phi}_n(\boldsymbol{\xi})\,e^{-iE_n(t-t_0)}. \quad (1.13)$$

Introduisant ces opérateurs intégraux dans (1. 1*b*), on montre que l'on obtient l'équation intégrale déterminant $K(\mathbf{x}, t; \boldsymbol{\xi}, t_0)$:

$$K(\mathbf{x}, t; \boldsymbol{\xi}, t_0) = K_0(\mathbf{x}-\boldsymbol{\xi}, t-t_0) - i\int_{t_0}^{t} K_0(\mathbf{x}-\boldsymbol{\xi}', t-\tau)\,H'(\boldsymbol{\xi}', \tau) \times K(\boldsymbol{\xi}', \tau; \boldsymbol{\xi}, t_0)\,\mathrm{d}^3\boldsymbol{\xi}'\,\mathrm{d}\tau, \quad (1.14)$$

ou bien avec les notations de Kneser et désignant par V le volume spatio-temporel compris entre les plans équitemporels t et t_0, on obtient l'équation de Feynman :

$$K(2, 1) = K_0(2, 1) - i\int_V K_0(2, 3)\,H'(3)\,K(3, 1)\,\mathrm{d}V. \quad (1.15)$$

Ainsi donc les équations (1.1 *a*) et (1.1 *b*) dont nous sommes partis ont permis entre autres de traduire l'un dans l'autre les formalismes de Schwinger et de Feynman à l'aide de transformations simples.

(³) La signification de $\mathcal{U}^{\text{ret}}_{\text{av}}(t, t_0)$ est évidente, celle de $\mathcal{U}$ nécessite quelques calculs, on obtient

$$\psi(t) = \overline{\mathcal{U}}(t) \lim_{\substack{T=+\infty\\ T'=-\infty}} \frac{1}{2}[\mathcal{U}_0^{-1}(T)\,\psi(T) + \mathcal{U}_0^{-1}(T')\,\psi(T')]$$

de sorte que, en représentation d'interaction, $\overline{\mathcal{U}}_i(t)$ permet de calculer $\Psi(t)$ à partir de la demi-somme des vecteurs $\Psi(-\infty)$ et $\Psi(+\infty)$.

2. Opérateur d'évolution d'un système libre [9; 11 *a, b, c*]. — Nous nous proposons d'étudier sommairement certains transformés de l'opérateur :

$$\mathcal{U}_0(t-t_0) = \exp[-i(t-t_0)H_0], \qquad (2.1)$$

H_0 étant un opérateur hermitien indépendant de t.

Occupons-nous d'abord des transformés de Fourier définis par l'opérateur intégral $\int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}t\, e^{i\lambda t}\{\ \}$, il est indiqué pour cela de considérer explicitement le facteur de convergence dans l'expression de $\mathcal{U}_0(t)$ et de définir

$$\left.\begin{aligned} \mathcal{U}^{\text{ret}}_{\substack{\text{av}\\0}}(t) &= \mp\,\theta_\pm(t)\, e^{\mp\gamma t}\,\mathcal{U}_0(t) \qquad (\gamma > 0); \\ \mathcal{U}_0(t) &= \mathcal{U}^{\text{av}}_0 - \mathcal{U}^{\text{ret}}_0. \end{aligned}\right\} \quad (2.2)$$

On obtient alors en désignant par des lettres minuscules les opérateurs transformés :

$$\begin{aligned} u_0^{\text{ret}}(\lambda) &= \lim_{\gamma=0}\int_0^{\infty} e^{it(\lambda+i\gamma)}\, e^{-itH_0}\,\mathrm{d}t \\ &= \lim_{\gamma=0} -i(\lambda - H_0 + i\gamma)^{-1} = -2\pi\delta_+(\lambda - H_0) \quad (2.3) \end{aligned}$$

on aurait de même

$$u_0^{\text{av}}(\lambda) = \lim_{\gamma=0} -i(\lambda - H_0 - i\gamma)^{-1} = 2\pi\delta_(\lambda - H_0). \quad (2.4)$$

On peut donc écrire

$$\begin{aligned} \mathcal{U}^{\text{ret}}_{\substack{\text{av}\\0}}(t) &= \lim_{\gamma=0} -\frac{i}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-it(\lambda\pm i\gamma)}\frac{1}{\lambda - H_0 \pm i\gamma}\,\mathrm{d}\lambda \\ &= -\frac{i}{2\pi}\int_{-\infty\pm i\gamma}^{+\infty\pm i\gamma} e^{-it\lambda}(\lambda - H_0)^{-1}\,\mathrm{d}\lambda, \qquad (2.5) \end{aligned}$$

la deuxième intégrale se déduisant de la première par le changement de variable $\lambda \pm i\gamma$ en λ; on voit de plus que la première intégrale est à prendre sur l'axe réel en tenant compte de $\gamma \to 0$, alors que la deuxième est à prendre sur une parallèle à l'axe réel. On déduit de la deuxième formule (2.2) et de (2.5) :

$$\begin{aligned} \mathcal{U}_0(t) &= -\frac{i}{2\pi}\oint_C e^{-i\lambda t}(\lambda - H_0)^{-1}\,\mathrm{d}\lambda \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\lambda t}\,\delta(\lambda - H_0)\,\mathrm{d}\lambda, \qquad (2.6) \end{aligned}$$

où le contour C est formé par deux droites d'ordonnées γ et $-\gamma'$, γ et γ' étant des nombres positifs et ce contour étant parcouru dans le sens direct.

Une autre forme de $\mathcal{U}_0(t)$ s'obtient par la décomposition classique en parties réelle et complexe :

$$\mathcal{U}_0(t) = \cos tH_0 - i\sin tH_0 = \left(\frac{\partial}{\partial t} - iH_0\right)H_0^{-1}\sin(tH_0).$$

En se plaçant dans une représentation **x** on peut faire correspondre à $\mathcal{U}_0$ un opérateur intégral de noyau densité :

$$\begin{aligned} &\left(\frac{\partial}{\partial t} - iH_0\right)H_0^{-1}\sin(tH_0)\,\delta(\mathbf{x}) \\ &= \left(\frac{\partial}{\partial t} - iH_0\right)\frac{1}{(2\pi)^3}\int e^{i\mathbf{kx}}\frac{\sin\left(t\sqrt{m_0^2+k^2}\right)}{\sqrt{m_0^2+k^2}}\,\mathrm{d}^3\mathbf{k} \quad (2.7) \end{aligned}$$

ou encore

$$\mathcal{U}_0(t) = -\int \mathrm{d}^3\boldsymbol{\xi}\left(\frac{\partial}{\partial t} - iH_0\right)\Delta(\mathbf{x} - \boldsymbol{\xi}, t)\{\ \}. \quad (2.8)$$

Nous obtiendrons les diverses fonctions S de Schwinger en supposant de plus que la particule étudiée est un fermion libre. En représentation covariante :

$$-i\left(\frac{\partial}{\partial t} - iH_0\right) = i\left(\gamma_\mu\frac{\partial}{\partial x_\mu} - m_0\right)\beta,$$

on obtient en supposant les données initiales sur une surface du genre espace σ_0

$$\mathcal{U}(t, \sigma_0) = \int_{\sigma_0} \mathrm{d}\sigma_\mu(\xi)\, S(x-\xi)\,\gamma_\mu\{\ \}, \qquad (2.9)$$

$S(x)$ est la fonction connue de Schwinger. On verrait de même que $\mathcal{U}^{\text{ret}}_{\substack{\text{av}\\0}}(t)$ font intervenir les fonctions $S^{\text{ret}}_{\text{av}}(x)$ tandis que $\overline{\mathcal{U}}_0(t)$ fait intervenir $\overline{S}(x)$ comme densités intégrales. Enfin en se plaçant dans le cadre de la théorie du positon, on peut définir [11 *c*]

$$\mathcal{U}^{\text{pos}}_0(t) = \begin{cases} e^{-itH_0^+} & \text{si } t > 0, \\ -e^{-itH_0^-} & \text{si } t < 0, \end{cases}$$

où H_0^+ et H_0^- sont des opérateurs projection projetant le premier sur le domaine des vecteurs propres à énergies positives, le deuxième sur le domaine des vecteurs propres à énergies négatives. On voit facilement que cet opérateur d'évolution admet comme densité intégrale la fonction $S_C(x)$ de Stückelberg-Feynman.

3. Représentation de l'équation intégrale d'évolution dans l'espace des énergies. Matrice S. — Le fait que nous visons à des résultats applicables à une théorie S nous conduit à considérer l'équation d'évolution définissant $\mathcal{U}_{\text{ret}}(t, t_0)$:

$$\begin{aligned} \mathcal{U}_{\text{ret}}(t, t_0) &= -\,\mathcal{U}_0^{\text{ret}}(t - t_0) \\ &\quad + i\int_{-\infty}^{+\infty} \mathcal{U}_0^{\text{ret}}(t-\tau)\,H'(\tau)\,\mathcal{U}_{\text{ret}}(\tau, t_0)\,\mathrm{d}\tau. \quad (3.1) \end{aligned}$$

Dans l'expression de probabilités de transition, t_0 sera renvoyé à $-\infty$ et t à $+\infty$: ce sont surtout ces expressions limites qui nous intéressent.

Calculons donc les amplitudes de transition entre les états caractérisés par les vecteurs $\Phi_0(t_0)$ et $\Phi_I(t)$, on a

$$\begin{aligned} &\langle \Phi_I(t)\,|\,\mathcal{U}_{\text{ret}}(t, t_0)\,|\,\Phi_0(t_0)\rangle \\ &= -\langle \Phi_I(t)\,|\,\mathcal{U}_0^{\text{ret}}(t-t_0)\,|\,\Phi_0(t_0)\rangle \\ &\quad + i\int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}\tau\,\langle \Phi_I(t)\,|\,\mathcal{U}_0^{\text{ret}}(t-\tau) \\ &\qquad\qquad \times H'(\tau)\,\mathcal{U}_{\text{ret}}(\tau, t_0)\,|\,\Phi_0(t_0)\rangle. \quad (3.2) \end{aligned}$$

Considérons le deuxième terme du second membre de

l'équation précédente, introduisons le transformé de Fourier (2.3) de $\mathcal{U}_0^{\text{ret}}(t)$, ce terme s'écrit

$$T_{\text{IO}}(t, t_0) = -i\left\langle \Phi_{\text{I}}(t) \middle| \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}\tau \int \mathrm{d}\lambda\, e^{-i\lambda(t-\tau)} \times \delta_+(\lambda - H_0)\, H'(\tau) \times \mathcal{U}_{\text{ret}}(\tau, t_0) \middle| \Phi_0(t_0) \right\rangle$$

$$= -i\left\langle \Phi_{\text{I}}(t) \middle| \int \mathrm{d}\lambda\, e^{-i\lambda t} \times \delta_+(\lambda - H_0) \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}\tau\, e^{i\lambda\tau} \times H'(\tau)\, \mathcal{U}^{\text{ret}}(\tau, t_0) \middle| \Phi_0(t_0) \right\rangle \quad (3.3)$$

Il résulte de la formule (A.15) de l'Appendice que si $h(\lambda)$ et $u_{\text{ret}}(\lambda, t_0)$ désignent les transformés de Fourier de $H'(t)$ et de $\mathcal{U}_{\text{rét}}(t, t_0)$, on peut écrire

$$T_{\text{IO}}(t, t_0) = -\frac{i}{2\pi}\left\langle \Phi_{\text{I}}(t) \middle| \int \mathrm{d}\lambda\, \mathrm{d}\lambda'\, e^{-i\lambda t}\, \delta_+(\lambda - H_0) \times h(\lambda - \lambda')\, u_{\text{ret}}(\lambda', t_0) \middle| \Phi_0(t_0) \right\rangle.$$

Si $\exp(-itH_0)$ est l'opérateur d'évolution des vecteurs $\Phi_{\text{I}}(t)$ et $\Phi_0(t_0)$, on a finalement

$$T_{\text{IO}}(t, t_0) = -\frac{i}{2\pi}\left\langle \Phi_{\text{I}}(\text{o}) \middle| \int \mathrm{d}\lambda\, \mathrm{d}\lambda'\, e^{-i(\lambda - H_0)t} \times \delta_+(\lambda - H_0)\, h(\lambda - \lambda') \times u_{\text{ret}}(\lambda', t_0)\, e^{-it_0 H_0} \middle| \Phi_0(\text{o}) \right\rangle. \quad (3.4)$$

Nous avons à déterminer l'équation à laquelle $u_{\text{ret}}(\lambda, t_0)$ satisfait, c'est-à-dire à chercher la transformée de (3.1). Le transformé de $\mathcal{U}_0(t - t_0)$ se calcule par une simple application de la formule (A.16) de l'Appendice; l'intégrale [deuxième terme du deuxième membre de (3.1)] est le produit de composition de l'opérateur $\mathcal{U}_{\text{ret}}(t - \tau)$ par le produit d'opérateurs $H'(\tau)\,\mathcal{U}_0^{\text{ret}}(\tau, t_0)$: l'application des formules (A.14) et (A.15) permet d'écrire sans difficultés le transformé de ce terme, de sorte que finalement, on a

$$u_{\text{ret}}(\lambda, t_0) = -u_0^{\text{ret}}(\lambda)\, e^{i\lambda t_0} + \frac{i}{2\pi}\int u_0^{\text{ret}}(\lambda)\, h(\lambda - \lambda')\, u_{\text{ret}}(\lambda', t_0)\, \mathrm{d}\lambda', \quad (3.5)$$

d'où la possibilité d'évaluer $T_{\text{IO}}(t, t_0)$. Il est nécessaire pour une formulation du type S d'évaluer la limite de cet opérateur lorsque instants initial et final sont renvoyés à l'infini, posons donc

$$\lim_{t_0 = -\infty} u_{\text{ret}}(\lambda, t_0)\, e^{-it_0 H_0} = u_{\text{ret}}(\lambda). \quad (3.6)$$

Utilisant la formule connue :

$$\lim_{t_0 = -\infty} e^{i(\lambda - H_0)t_0}\, \delta_+(\lambda - H_0) = \delta(\lambda - H_0), \quad (3.7\,a)$$

on voit que l'équation à laquelle satisfait $u_{\text{ret}}(\lambda)$ se déduit immédiatement de (3.5)

$$u_{\text{ret}}(\lambda) = 2\pi\,\delta(\lambda - H_0) - i\int \delta_+(\lambda - H_0)\, h(\lambda - \lambda')\, u_{\text{ret}}(\lambda')\, \mathrm{d}\lambda'. \quad (3.8)$$

Utilisant enfin

$$\lim_{t = +\infty} e^{-i(\lambda - H_0)t}\, \delta_+(\lambda - H_0) = \delta(\lambda - H_0), \quad (37.b)$$

on voit que

$$T_{\text{IO}}(\infty) = -\frac{i}{2\pi}\left\langle I \middle| \int \mathrm{d}\lambda\, \mathrm{d}\lambda'\, \delta(\lambda - H_0) \times h(\lambda - \lambda')\, u_{\text{ret}}(\lambda') \middle| O \right\rangle \quad (3.9)$$

en représentant par I et O les vecteurs d'états : $\Phi_{\text{I}}(\text{o})$ et $\Phi_0(\text{o})$. Ainsi donc l'opérateur jouant le rôle de la matrice S est

$$\Omega = -\frac{i}{2\pi}\int \mathrm{d}\lambda\, \mathrm{d}\lambda'\, \delta(\lambda - H_0)\, h(\lambda - \lambda')\, u_{\text{ret}}(\lambda'). \quad (3.10)$$

Nous avons explicitement supposé que la perturbation H' dépendait du temps, si cette dépendance a lieu par l'intermédiaire d'un facteur scalaire :

$$H'(t) = f(t) H', \quad (3.11)$$

on a en appelant $f(\lambda)$ la transformée de Fourier de $f(t)$:

$$u_{\text{ret}}(\lambda) = 2\pi\,\delta(\lambda - H_0) - i\int \delta_+(\lambda - H_0) \times f(\lambda - \lambda')\, H' u_{\text{ret}}(\lambda')\, \mathrm{d}\lambda', \quad (3.12\,a)$$

$$\Omega = -\frac{i}{2\pi}\int \mathrm{d}\lambda\, \mathrm{d}\lambda'\, \delta(\lambda - H_0) f(\lambda - \lambda')\, H' u_{\text{ret}}(\lambda'). \quad (3.12\,b)$$

On retrouve les formules connues pour H' indépendant de t en prenant

$$f(\lambda) = 2\pi\,\delta(\lambda),$$

on a alors

$$u_{\text{ret}}(E) = 2\pi\,\delta(E - H_0) - 2i\pi\delta_+(E - H_0) H' u_{\text{ret}}(E); \quad (3.13\,a)$$

$$\Omega = -i\int \mathrm{d}E\, \delta(E - H_0) H' u_{\text{ret}}(E). \quad (3.13\,b)$$

Si, plus particulièrement on considère $\langle \Phi_{\text{I}} | \Omega | \Phi_0 \rangle$ avec Φ_{I} et Φ_0 fonctions propres de H_0, on voit apparaître le facteur $\delta(E_{\text{I}} - E_0)$ caractéristique de la couche d'énergie (*cf.* § 6).

Remarque I. — La dépendance de H' par rapport à t est généralement sous-entendue (comme nous l'avons dit plus haut) dans une théorie de la matrice S puisque l'interaction doit être établie d'une façon adiabatique; elle peut encore s'introduire si l'on considère avec Feynman, par exemple, un facteur de coupure ou de forme. On peut s'efforcer de donner un sens physique à cette dépendance en mettant en évidence une durée minima d'interaction, comme l'a fait E. Gora [4]. Elle évite enfin la coïncidence

des points singuliers des divers facteurs δ_+ entrant dans l'expression de Ω par approximations successives, ce qui peut se produire dans (3.13 *b*) lorsque l'on s'intéresse à une même couche énergétique et se traduit par des dérivées de δ apparaissant dans les approximations des amplitudes de transition.

Remarque II. — Lorsque l'on suppose H' indépendant de *t*, on a immédiatement le transformé de Fourier de $\mathfrak{U}_{\text{ret}}(t)$:

$$u_{\text{ret}}(\lambda) = -\int_{\infty}^{+\infty} e^{i\lambda t}\,\theta_+(t)\,e^{-it(H_0+H')}\,dt$$
$$= -2\pi\,\delta_+(\lambda - H_0 - H'),$$

de sorte que l'équation (3.5) s'écrit

$$\delta_+(\lambda - H_0 - H') = -\delta_+(\lambda - H_0) + i\,\delta_+(\lambda - H_0)\,H'\,\delta_+(\lambda - H_0 - H') \quad (3.14)$$

et donne en particulier le développement de $\delta_+(\lambda - H_0 - H')$ suivant les puissances de H'.

Remarque III. — Des relations intéressantes peuvent être mises en évidence en posant

$$U_{\text{ret}}(\lambda) = \frac{1}{2\pi}\int h(\lambda - \lambda')\,u_{\text{ret}}(\lambda')\,d\lambda', \quad (3.15)$$

de sorte que

$$T_{10}(\infty) = -i\left\langle I\left|\int d\lambda\,\delta(\lambda - H_0)\,U_{\text{ret}}(\lambda)\right|o\right\rangle, \quad (3.16)$$

et il est facile de voir que U_{ret} satisfait à l'équation

$$U_{\text{ret}}(\lambda) = \int h(\lambda - \lambda')\,\delta(\lambda' - H_0)\,d\lambda'$$
$$-\,i\int h(\lambda - \lambda')\,\delta_+(\lambda' - H_0)\,U_{\text{ret}}(\lambda')\,d\lambda'. \quad (3.17)$$

Utilisons alors la formule connue :

$$\delta_+(\lambda - H_0) = -\frac{P}{2i\pi}(\lambda - H_0)^{-1} + \frac{1}{2}\delta(\lambda - H_0)$$

pour écrire la solution de (3.14) avec la notation des opérateurs intégraux :

$$U_{\text{ret}}(\lambda) = \left[1 - \frac{1}{2\pi}\int d\lambda'\,h(\lambda - \lambda')\,\frac{P}{\lambda' - H_0}\{\ \}\right.$$
$$\left. + \frac{i}{2}\int d\lambda'\,h(\lambda - \lambda')\,\delta(\lambda' - H_0)\{\ \}\right]^{-1}$$
$$\times \int h(\lambda - \lambda'')\,\delta(\lambda'' - H_0)\,d\lambda''.$$

Mettant en facteur l'opérateur

$$1 - \frac{1}{2\pi}\int d\lambda'\,h(\lambda - \lambda')\,\frac{P}{\lambda' - H_0}\{\ \}$$

et appliquant la règle de l'inverse d'un produit, il vient

$$U_{\text{ret}}(\lambda) = \left[1 + \frac{i}{2}\left(1 - \frac{1}{2\pi}\int d\lambda'\,h(\lambda - \lambda')\,\frac{P}{\lambda' - H_0}\{\ \}\right)^{-1}\int d\lambda''\,h(\lambda - \lambda'')\,\delta(\lambda'' - H_0)\{\ \}\right]^{-1}$$
$$\times\left[1 - \frac{1}{2\pi}\int d\lambda'\,h(\lambda - \lambda')\,\frac{P}{\lambda' - H_0}\{\ \}\right]^{-1}\int h(\lambda - \lambda'')\,\delta(\lambda'' - H_0)\,d\lambda''. \quad (3.18)$$

Posant alors

$$\overline{U}(\lambda, \lambda') = \left[1 - \frac{1}{2\pi}\int d\lambda''\,h(\lambda - \lambda'')\,\frac{P}{\lambda'' - H_0}\{\ \}\right]^{-1}$$
$$\times\,h(\lambda - \lambda')\,\delta(\lambda' - H_0),$$
$$U(\lambda) = \int U(\lambda, \lambda')\,d\lambda',$$

on vérifie que

$$\overline{U}_{\text{ret}}(\lambda) = U(\lambda) - \frac{i}{2}\int U(\lambda, \lambda')\,U_{\text{ret}}(\lambda')\,d\lambda',$$

forme généralisée de l'équation de Heitler, lorsque l'interaction dépend du temps. L'opérateur $\overline{U}(\lambda)$ est en relation étroite avec le transformé de Fourier de $\overline{\mathfrak{U}}(t)$ donné par (1.7 *b*), on se reportera pour une étude plus complète de ces points à [11 *c*].

4. **Représentation dans l'espace quadridimensionnel des impulsions. Formalisme *S* de Feynman.** — Nous avons utilisé, dans le paragraphe précédent le fait que Φ_0 et Φ_I admettaient $\exp(-itH_0)$ comme opérateur d'évolution : H_0 opérateur hermitien, indépendant de *t* pouvait en particulier ne pas représenter un hamiltonien de particule libre et Φ_0 et Φ_I n'étaient pas nécessairement des vecteurs propres de H_0.

Supposons maintenant que $\Phi_0(t_0)$ et $\Phi_I(t)$ décrivent des particules de Dirac, soient vecteurs propres de H_0 et adoptons la représentation x; les formules deviennent particulièrement intéressantes en passant à l'espace quadridimensionnel des impulsions. Nous avons alors

$$\left.\begin{aligned}\Phi_I(x) &= a_I\,e^{ik^I_\mu x_\mu},\\ \Phi_0(x) &= a_0\,e^{ik^0_\mu x_\mu},\end{aligned}\right\} \quad (4.1)$$

avec

$$k^I = (\mathbf{k}^I, iE_I), \qquad k^0 = (\mathbf{k}^0, iE_0) \qquad \text{et} \qquad E^2 = \mathbf{k}^2 + m^2.$$

La transformation de Fourier à utiliser est définie par l'opérateur intégral

$$\int d^4x\,e^{-ip_\mu x_\mu}\{\ \} = \int d^4x\,e^{-i(\mathbf{p}\mathbf{x} - p_0 x_0)},$$

d'où la transformation inverse

$$(2\pi)^{-4}\int d^4p\,e^{ip_\mu x_\mu}\{\ \}.$$

Les théorèmes (A.11), ..., (A.16) de l'Appendice s'appliquent avec le simple changement de variable $(2\pi)^{-1}$ en $(2\pi)^{-4}$, comme il est facile de le vérifier.

Reprenons le deuxième terme de (3.2) en explicitant $\mathfrak{U}_0^{\text{ret}}(t)$ et posant

$$\psi(\boldsymbol{\xi}, \tau) = \mathfrak{U}_{\text{ret}}(\tau, t_0)\,\Phi_0(t_0).$$

Faisant, d'autre part, agir $\mathcal{U}_0^{-1}(t-\tau)$ sur $\Phi_{\mathrm{I}}(t)$, ce terme s'écrit :

$$T_{10}(t, t_0) = i\int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}\tau \langle \Phi_{\mathrm{I}}(\tau) \mid \theta_+(t-\tau) H'(\tau) \mid \psi(\tau)\rangle$$
$$= i a_{\mathrm{I}}^+ \int \mathrm{d}^4\xi\, \mathrm{e}^{-ik_\mu^{\mathrm{I}}\xi_\mu}\, \theta_+(t-\tau) H'\, \psi(\xi) \qquad (4.2)$$

L'expression précédente peut être envisagée comme un produit hermitien quadridimensionnel : soit alors H'^* l'opérateur adjoint de H' dans le cadre de cette définition. La formule (4.2) peut encore s'écrire

$$T_{10}(t, t_0) = i a_{\mathrm{I}}^+ \int (\mathrm{e}^{ik_\mu^{\mathrm{I}}\xi_\mu})^* H' \theta_+(t-\tau)\, \psi(\xi)\, \mathrm{d}^4\xi$$
$$= i a_{\mathrm{I}}^+ \int (\mathrm{e}^{ik_\mu^{\mathrm{I}}\xi_\mu} H'^*)^*\, \theta_+(t-\tau)\, \psi(\xi)\, \mathrm{d}^4\xi.$$

Définissant le noyau matriciel $\mathbf{h}(\xi, k^{\mathrm{I}})$ par la relation

$$\mathrm{e}^{ik_\mu^{\mathrm{I}}\xi_\mu} H'^* = \mathrm{e}^{ik_\mu^{\mathrm{I}}\xi_\mu}\mathbf{h}(\xi, k^{\mathrm{I}}), \qquad (4.3)$$

il vient

$$T_{10}(t, t_0) = i a_{\mathrm{I}}^+ \int \mathrm{e}^{-ik_\mu^{\mathrm{I}}\xi_\mu}\mathbf{h}(\xi, k^{\mathrm{I}})\, \theta_+(t-\tau)\, \psi(\xi)\, \mathrm{d}^4\xi. \quad (4.4)$$

Or, par définition :

$$\theta_+(t-\tau) = \int \mathrm{e}^{-ip_0(t-\tau)}\, \delta_+(p_0)\, \mathrm{d}p_0.$$

Introduisant cette expression dans (4.4) et appliquant la formule (A.14) sur le transformé de Fourier d'un produit de composition, il vient

$$T_{10}(t, t_0) = i\frac{a_{\mathrm{I}}^+}{(2\pi)^4}\int \mathrm{d}p_0\, \mathrm{d}^4q\, \mathrm{e}^{-ip_0 t}\, \delta_+(p_0)$$
$$\times\, h(\mathbf{k}^{\mathrm{I}} - \mathbf{q},\, E_{\mathrm{I}} + p_0 - q_0,\, k^{\mathrm{I}})\, \Psi(q),$$

où $h(p, k^{\mathrm{I}})$ et $\Psi(q)$ sont les transformées de Fourier quadridimensionnelles respectives de $\mathbf{h}(\xi, k^{\mathrm{I}})$ et de $\Psi(\xi)$. Faisons alors le changement de variable $p_0 \to q_0 - p_0$, il vient

$$T_{10}(t, t_0) = i\frac{a_{\mathrm{I}}^+}{(2\pi)^4}\int \mathrm{d}p_0\, \mathrm{d}^4q\, \mathrm{e}^{-i(p_0-q_0)t}\, \delta_+(q_0 - p_0)$$
$$\times\, h(\mathbf{k}^{\mathrm{I}} - \mathbf{q},\, E_{\mathrm{I}} - p_0,\, k^{\mathrm{I}})\, \Psi(q)$$

qui lorsque t tend vers l'infini prend la forme covariante

$$T_{10}(\infty) = i\frac{a_{\mathrm{I}}^+}{(2\pi)^4}\int h(k^{\mathrm{I}} - q, k^{\mathrm{I}})\, \Psi(q)\, \mathrm{d}^4q. \quad (4.5)$$

Il s'agit de calculer maintenant $\Psi(q)$; appliquons les deux membres de (3.1) à $\Phi_0(t_0)$, on obtient en représentation quadridimensionnelle

$$\psi(x) = \Phi_0(x) + i\int_{-\infty}^{+\infty} S^{\mathrm{ret}}(x-\xi)\, H'\psi(\xi)\, \mathrm{d}^4\xi. \quad (4.6)$$

En prenant le transformé de Fourier de (4.6), on obtient d'abord pour la transformée de la fonction d'onde $\Phi_0(x)$:

$$(2\pi)^4 a_0(k^0)\, \delta(p - k_0);$$

le transformé de Fourier du deuxième terme s'écrit si $C(q)$ est le transformé de $S^{\mathrm{ret}}(x)$:

$$(2\pi)^{-4}\int \mathrm{d}^4x\, \mathrm{d}^4q\, \mathrm{e}^{-i(p_\mu - q_\mu)x_\mu}\, C(q)\int \mathrm{d}^4\xi (\mathrm{e}^{iq_\mu\xi_\mu})^* H'\psi(\xi)$$
$$= (2\pi)^{-4}\int \mathrm{d}^4x\, \mathrm{d}^4q\, \mathrm{e}^{-i(p_\mu - q_\mu)x_\mu}\, C(q)$$
$$\times \int \mathrm{d}^4\xi\, \mathrm{e}^{-iq_\mu\xi_\mu}\, \mathbf{h}(\xi, q)\, \psi(\xi)$$
$$= (2\pi)^{-4}\int C(p)\, h(p-q, p)\, \Psi(q)\, \mathrm{d}^4q,$$

où $h(p, q)$ et $\Psi(p)$ sont respectivement les transformées de $\mathbf{h}(x, q)$ et $\psi(x)$. Finalement, la transformée de Fourier de (4.6) s'écrit

$$\Psi(p) = \Phi_0(p) + i(2\pi)^{-4}$$
$$\times \int C(p)\, h(p-q, p)\, \Psi(q)\, \mathrm{d}^4q, \quad (4.7)$$

chaque approximation de $\Phi(q)$ portée dans (4.5) donnera une approximation de la matrice de transition $\mathrm{O} \to \mathrm{I}$.

On a supposé que H' était un certain opérateur hermitien en représentation $\mathbf{x}$ que l'on a caractérisé par son action sur l'exponentielle $e^{ip_\mu x_\mu}$, des circonstances simplificatrices se rencontrent dans deux cas :

a. H' est une fonction (ou une matrice 4×4 dont les éléments sont des fonctions de x) alors :

$$\mathbf{h}(x, q) = H'(x)$$

et h est fonction du seul argument p, les approximations de $T_{10}(\infty)$ s'écrivent :

$$T_{10}^{(1)}(\infty) = i a_{\mathrm{I}}^+\, h(k_{\mathrm{I}} - k^0)\, a_0,$$
$$T_{10}^{(2)}(\infty) = \frac{i}{(2\pi)^4}\, a_{\mathrm{I}}^+\, h(k^{\mathrm{I}} - q_1)\, C(q_1)\, h(q_1 - k^0)\, a_0,$$

. . . .

Toutes les variables autres que k^{I}, k^0 (celles qui correspondent à un trajet virtuel de la particule) doivent disparaître par intégrations sur des contours qui sont ceux nécessités par C (q). A un changement de variable près, ces formules sont celles de Feynman [2, p. 757, form. 35] et sont susceptibles des interprétations connues.

b. $\mathbf{h}(p, x)$ est fonction seulement de p, par suite son transformé de Fourier s'écrit

$$h(p, q) = (2\pi)^4\, h(p)\, \delta(p),$$

les intégrales disparaissent dans les formules (4.5) et (4.7) :

$$T_{10}(\infty) = i a_{\mathrm{I}}^+\, h(k^{\mathrm{I}})\, \Psi(k^{\mathrm{I}}), \qquad (4.5\,a)$$
$$\Psi(p) = \Phi_0(p) + i\, C(p)\, h(p)\, \Psi(p). \qquad (4.7\,a)$$

5. **Principes variationnels.** — Nous nous proposons de grouper dans ce paragraphe quelques principes variationnels permettant d'obtenir les

équations d'évolution du paragraphe 1 et d'en donner quelques applications au schéma de la matrice S. Commençons par étudier l'équation (1 b), considérons pour cela l'opérateur suivant :

$$\Omega(t, t_0) = \int_{t_0}^{t} dt' \Big[\Gamma(t, t') \Big(\mathcal{U}(t' - t_0) - \mathcal{U}_0(t' - t_0) + i \int_{t_0}^{t'} \mathcal{U}_0(t' - \tau) \times H'(\tau) \mathcal{U}(\tau, t_0) \, d\tau \Big) - i \, \mathcal{U}_0(t - t') H'(t') \mathcal{U}(t', t_0) \Big], \quad (5.1)$$

$\mathcal{U}(t, t_0)$ et $\Gamma(t, t_0)$ sont deux opérateurs à faire varier. Les variations $\Delta\Omega$, $\Delta\mathcal{U}$, $\Delta\Gamma$ des trois opérateurs Ω, $\mathcal{U}$, Γ sont alors reliées par la relation

$$\Delta\Omega(t, t_0) = \int_{t_0}^{t} dt' \Delta\Gamma(t, t') \times \Big(\mathcal{U}(t', t_0) - \mathcal{U}_0(t' - t_0) + i \int_{t_0}^{t'} \mathcal{U}_0(t' - \tau) H'(\tau) \mathcal{U}(\tau, t_0) \, d\tau \Big) + \int_{t_0}^{t} dt' \, \Gamma(t, t') \times \Big(\Delta\mathcal{U}(t', t_0) + i \int_{t_0}^{t'} \mathcal{U}_0(t' - \tau) \times H'(\tau) \Delta\mathcal{U}(\tau, t_0) \, d\tau - i \, \mathcal{U}_0(t - t') H'(t') \Delta\mathcal{U}(t', t_0) \Big).$$

Par une suite de transformations simples, on peut mettre le deuxième terme de la deuxième intégrale de la formule précédente sous la forme

$$i \int_{t_0}^{t} dt' \int_{t_0}^{t'} d\tau \, \Gamma(t, t') \mathcal{U}_0(t' - \tau) H'(\tau) \Delta\mathcal{U}(\tau, t_0)$$
$$= i \int_{t_0}^{t} d\tau \int_{\tau}^{t} dt' \, \Gamma(t, t') \mathcal{U}_0(t' - \tau) H'(\tau) \Delta\mathcal{U}(\tau, t_0)$$
$$= i \int_{t_0}^{t} dt' \int_{t'}^{t} d\tau \, \Gamma(t, \tau) \mathcal{U}_0(\tau - t') H'(t') \Delta\mathcal{U}(t', t_0),$$

le dernier terme s'obtenant en changeant le nom des variables d'intégration t' et τ en τ et t'. Finalement, la variation $\Delta\Omega(t, t_0)$ s'écrit

$$\Delta\Omega(t, t_0) = \int_{t_0}^{t} dt' \Delta\Gamma(t, t') \times \Big(\mathcal{U}(t', t_0) - \mathcal{U}_0(t' - t_0) + i \int_{t_0}^{t'} d\tau \, \mathcal{U}_0(t' - \tau) H'(\tau) \mathcal{U}(\tau, t_0) \Big) + \int_{t_0}^{t} dt' \Big[\Gamma(t, t') + i \int_{t'}^{t} d\tau \, \Gamma(t, \tau) \times \mathcal{U}_0(\tau - t') H'(t') - i \, \mathcal{U}_0(t - t') H'(t') \Big] \Delta\mathcal{U}(t', t_0).$$

Une condition suffisante pour que $\Omega(t, t_0)$ soit stationnaire, c'est que l'on ait

$$\mathcal{U}(t, t_0) = \mathcal{U}_0(t - t_0) - i \int_{t_0}^{t} \mathcal{U}_0(t - \tau) H'(\tau) \mathcal{U}(\tau, t_0) \, d\tau, \quad (5.2)$$

$$\Gamma(t, t_0) = i \, \mathcal{U}_0(t - t_0) H'(t_0) - i \int_{t_0}^{t} \Gamma(t, \tau) \mathcal{U}_0(\tau - t_0) H'(t_0) \, d\tau, \quad (5.3)$$

la première est bien l'équation d'évolution, la deuxième est la résolvante de Volterra (A.10) qui permet d'écrire la solution de cette première équation sous la forme

$$\mathcal{U}(t, t_0) = \mathcal{U}_0(t - t_0) - \int_{t_0}^{t} \Gamma(t, \tau) \mathcal{U}_0(\tau - t_0) \, d\tau. \quad (5.4)$$

On voit de plus que $\Omega_{st}(t, t_0)$ a pour expression

$$\Omega_{st}(t, t_0) = -i \int_{t_0}^{t} \mathcal{U}_0(t - t') H'(t') \mathcal{U}(t', t_0) \, dt' \quad (5.5)$$

qui est précisément la partie intégrale de l'équation d'évolution (1.1 b) et qui permet d'écrire les amplitudes de transition sous la forme

$$\langle \Phi_1(t) | \mathcal{U}(t, t_0) | \Phi_0(t_0) \rangle = \langle \Phi_1(t) | \mathcal{U}_0(t - t_0) | \Phi_0(t_0) \rangle + \langle \Phi_1(t) \, \Omega_{st}(t, t_0) | \Phi_0(t_0) \rangle.$$

Pour un calcul effectif, on peut procéder comme suit : on part d'une fonction d'essai pour $\Gamma(t, t_0)$: par exemple, une combinaison linéaire d'approximations successives jusqu'à l'ordre N, chacune d'elles, la $p^{\text{ième}}$, étant affectée d'un coefficient $c_p(t, t_0)$; on en déduit $\mathcal{U}(t, t_0)$ d'après (5.4). On fixe les c_p en écrivant que l'expression obtenue pour Ω est stationnaire : $\Omega_{st}(t, t_0)$ donne alors les amplitudes de transition. A titre d'indication, en prenant comme fonction d'essai de Γ son approximation d'ordre o :

$$\Gamma(t, t_0) = -i \, \mathcal{U}_0(t - t_0) H'(t_0),$$

quelques calculs montrent que l'on obtient ainsi l'approximation d'ordre 3 de l'amplitude de transition. On peut aussi employer la représentation par opérateurs intégraux, ce qui fournit un principe variationnel pour l'équation de Feynman.

Considérons l'équation (3.6) transformée de l'équation d'évolution dans l'espace des énergies et définissons un nouvel opérateur $\Omega(t)$:

$$2\pi \Omega(t) = \int d\lambda \, d\lambda' \, e^{-i(\lambda - H_0)t} \times \Big[\Gamma(\lambda, \lambda') \Big(u_{\text{ret}}(\lambda') + i \int \delta_+(\lambda' - H_0) \times h(\lambda' - \lambda'') u_{\text{ret}}(\lambda'') \, d\lambda'' - 2\pi \delta(\lambda' - H_0) \Big) - i \, \delta_+(\lambda - H_0) h(\lambda - \lambda') u_{\text{ret}}(\lambda') \Big] \quad (5.6)$$

et par une marche tout à fait analogue à la précédente, faisons varier Γ et u_{ret}, on obtient

$$2\pi\Delta\,\Omega(t) = \int d\lambda\, d\lambda'\, e^{-i(\lambda-H_0)t}\Delta\,\Gamma(\lambda,\lambda') \times\Big(u_{\text{ret}}(\lambda') + i\int \delta_+(\lambda'-H_0) \times h(\lambda'-\lambda'')\,u_{\text{ret}}(\lambda'')\,d\lambda'' - 2\pi\,\delta(\lambda'-H_0)\Big)$$
$$+\int d\lambda\, d\lambda'\, e^{-i(\lambda-H_0)t} \times\Big[\Gamma(\lambda,\lambda')\Big(\Delta\,u_{\text{ret}}(\lambda') + i\int \delta_+(\lambda'-H_0) \times h(\lambda'-\lambda'')\,\Delta\,u_{\text{ret}}(\lambda'')\,d\lambda''\Big) - i\,\delta_+(\lambda-H_0)\,h(\lambda-\lambda')\,\Delta u_{\text{ret}}(\lambda')\Big].$$

Comme précédemment, la deuxième intégrale du deuxième membre de l'égalité précédente s'écrit

$$i\int d\lambda\, d\lambda'\, d\lambda''\, e^{-i(\lambda-H_0)t} \times \Gamma(\lambda,\lambda'')\,\delta_+(\lambda''-H_0)\,h(\lambda''-\lambda')\,\Delta\,u_{\text{ret}}(\lambda'),$$

d'où l'expression de la variation de Ω :

$$2\pi\Delta\,\Omega(t) = \int d\lambda\, d\lambda'\, e^{-i(\lambda-H_0)t}\Delta\,\Gamma(\lambda,\lambda') \times\Big(u_{\text{ret}}(\lambda') + i\int \delta_+(\lambda'-H_0)\,h(\lambda'-\lambda'') \times u_{\text{ret}}(\lambda'')\,d\lambda'' - 2\pi\,\delta(\lambda'-H_0)\Big)$$
$$+\int d\lambda\, d\lambda'\, e^{-i(\lambda-H_0)t} \times\Big(\Gamma(\lambda,\lambda') + i\int \Gamma(\lambda,\lambda'') \times \delta_+(\lambda''-H_0)\,h(\lambda''-\lambda')\,d\lambda'' - i\delta_+(\lambda-H_0)h(\lambda-\lambda')\Big)\Delta\,u_{\text{ret}}(\lambda'). \quad (5.7)$$

Les conditions suffisantes pour que $\Delta\Omega = 0$ sont :

$$u_{\text{ret}}(\lambda) = 2\pi\,\delta(\lambda-H_0) - i\int \delta_+(\lambda-H_0)\,h(\lambda-\lambda')\,u_{\text{ret}}(\lambda')\,d\lambda', \quad (5.8\,a)$$

$$\Gamma(\lambda,\lambda') = i\,\delta_+(\lambda-H_0)\,h(\lambda-\lambda') - i\int \Gamma(\lambda,\lambda'')\,\delta_+(\lambda''-H_0)\,h(\lambda''-\lambda')\,d\lambda'' \quad (5.8\,b)$$

Comme précédemment, l'équation (5.8 *b*) est l'équation résolvante de Volterra de (5.8 *a*), c'est-à-dire que

$$u_{\text{ret}}(\lambda) = 2\pi\,\delta(\lambda-H_0) - 2\pi\int \Gamma(\lambda,\lambda')\,\delta(\lambda'-H_0)\,d\lambda'. \quad (5.9)$$

Enfin, on peut calculer $\lim\limits_{t=\infty}\Omega_{st}(t)$:

$$2\pi\,\Omega_{st}(\infty) = -\,i\lim_{t=\infty}\int d\lambda\, d\lambda'\, e^{-i(\lambda-H_0)t}\delta_+(\lambda-H_0) \times h(\lambda-\lambda')\,u_{\text{ret}}(\lambda') = -\,i\int d\lambda\, d\lambda'\,\delta(\lambda-H_0)\,h(\lambda-\lambda')\,u_{\text{ret}}(\lambda') \quad (5.10)$$

et l'on voit en vertu de (3.10) que l'on a bien obtenu ainsi un schéma du type *S*. La méthode d'application de ce principe est identique à celle que nous venons d'indiquer.

Nous allons traiter le cas particulièrement important où H' est indépendant de t :

$$h(\lambda) = 2\pi\,\delta(\lambda)\,H'.$$

Posons alors

$$u_{\text{ret}}(\lambda) = 2\pi\,v(\lambda)\,\delta(\lambda-H_0),$$
$$\Gamma(\lambda,\lambda') = 2i\pi\,\delta_+(\lambda-H_0)\,H'\,\gamma(\lambda,\lambda')\,\delta(\lambda-\lambda'),$$

les équations (5.8 *a*), (5.8 *b*) s'écrivent

$$v(\lambda) = 1 - 2i\pi\,\delta_+(\lambda-H_0)\,H'\,v(\lambda), \quad (5.11)$$
$$\gamma(\lambda,\lambda') = 1 - 2i\pi\,\gamma(\lambda,\lambda')\,\delta_+(\lambda'-H_0)\,H', \quad (5.12)$$

d'où l'on déduit

$$v(\lambda) = 1 - 2i\pi\,\delta_+(\lambda-H_0)\,H'\,\gamma(\lambda,\lambda). \quad (5.13)$$

Avec ces nouveaux opérateurs $v(\lambda)$ et $\gamma(\lambda,\lambda')$, l'expression de $\Omega(t)$ devient

$$\Omega(t) = 2i\pi\int e^{-i(\lambda-H_0)t}\,\delta_+(\lambda-H_0)\,H' \times[\gamma(\lambda,\lambda)\big(v(\lambda) + 2i\pi\,\delta_+(\lambda-H_0)\,H'\,v(\lambda) - 1\big) \times \delta(\lambda-H_0) - v(\lambda)\,\delta(\lambda-H_0)]\,d\lambda;$$

on a donc

$$\Omega(\infty) = 2i\pi\int d\lambda\,\delta(\lambda-H_0)\,H' \times\Big[\gamma(\lambda,\lambda)\big(v(\lambda) + 2i\pi \times \delta_+(\lambda-H_0)\,H'\,v(\lambda) - 1\big) - v(\lambda)\Big]\delta(\lambda-H_0) \quad (5.14)$$

Cette expression se simplifie encore lorsque les états Φ_{I} et Φ_0 sont des vecteurs propres de H_0 :

$$\langle \text{I}\,|\,\Omega(\infty)\,|\,\text{O}\rangle = 2i\pi\Big\langle \text{I}\,\Big|\,H'\Big[\gamma(E_0,E_0)\big(v(E_0) + 2i\pi \times \delta_+(E_0-H_0)H'v(E_0) - 1\big) - v(E_0)\Big]\Big|\,\text{O}\Big\rangle\,\delta(E_{\text{I}} - E^0),$$

on a donc finalement à considérer comme opérateur *S* :

$$H'\gamma(E_0,E_0)\big(v(E_0) + 2i\pi\,\delta_+(E_0-H_0) \times H'\,v(E_0) - 1\big) - H'v(E_0) \quad (5.15)$$

différent de o seulement pour les états appartenant à une même couche énergétique.

Pour étudier la précision de la méthode, prenons pour $\gamma(E_0, E_0)$ l'approximation d'ordre o en (5.12), c'est-à-dire **1** ; on en tire

$$v(E_0) = \mathbf{1} - 2i\pi\,\delta_+(E_0-H_0)\,H',$$

de sorte que

$$\Omega(\infty) = H' + 2 i \pi H' \delta_{+}(E_0 - H_0) H'$$
$$(-2 i \pi)^2 H' \delta_{+}(E_0 - H_0) H' \delta_{+}(E_0 - H_0) H'$$

qui est une approximation d'ordre 3.

6. **Les transitions intérieures à une couche énergétique.** — Nous nous proposons de revenir sur les équations (3.15), (3.16) et (3.17) (dont nous avons souligné les relations étroites avec l'équation de « l'amortissement » de Heitler) pour préciser certains points relatifs aux couches énergétiques. Plaçons-nous dans le cas où H' est indépendant de t et introduisons un nouvel opérateur $U(E)$ dans les équations (3.15) et (3.16) :

$$U_{\text{ret}}(E) = H' u_{\text{ret}}(E) = 2\pi\, U(E)\, \delta(E - H_0), \quad (6.1)$$

d'où

$$T_{10}(\infty) = -2 i \pi \langle I \mid U(E_I) \mid O \rangle \delta(E_I - E_0). \quad (6.2)$$

L'équation (3.17) donne l'équation à laquelle satisfait $U(E_I)$:

$$U(E_I) = H' - 2 i \pi\, \delta_{+}(E_I - H_0)\, U(E_I). \quad (6.3)$$

Introduisons alors l'expression connue de δ_{+} :

$$\delta_{+}(E_I - H_0) = -\frac{P}{2 i \pi} \frac{1}{E_I - H_0} + \frac{1}{2} \delta(E_I - H_0).$$

Considérons l'élément de matrice $\langle a \mid U(E_I) \mid o \rangle$, il est donné par l'équation (6.3) qui s'écrit

$$\langle a \mid U(E_I) \mid o \rangle$$
$$= \langle a \mid H' \mid o \rangle + \langle a \mid H' \mid \mu \rangle \frac{P}{E_I - E_\mu} \langle \mu \mid U(E_I) \mid o \rangle$$
$$- i \pi \langle a \mid H' \mid \mu \rangle \langle \mu \mid U(E_I) \mid o \rangle \delta(E_I - E_\mu), \quad (6.4)$$

où l'on convient d'effectuer les sommations chaque fois qu'un indice grec est plusieurs fois répété. Convenons de repérer le vecteur $\mid \mu \rangle$ en explicitant l'énergie E_μ et les autres paramètres α_μ, de sorte que nous écrirons, par exemple :

$$\mid \mu \rangle = \mid \alpha_\mu, E_\mu \rangle.$$

Le dernier terme de l'équation (6.4) intéresse alors seulement les états d'énergie E_I à cause du facteur $\delta(E_I - E_\mu)$ et la sommation sur μ devient une intégrale, ce que nous rappellerons en introduisant le signe $\int$ et le paramètre continu α au lieu de α_μ. Si l'état a est un des états de la couche énergétique E_I, on a une transition qui peut avoir effectivement lieu, mais on voit que même alors l'équation (6.4) comporte à la fois des sommations discrètes pour la partie discontinue du spectre et des intégrations pour la partie continue; il est dès lors intéressant de séparer comme l'ont fait Pauli et Gora [8] pour l'équation de Heitler les équations relatives aux parties discontinues du spectre de celles relatives aux parties continues définissant les couches d'énergies : c'est ce que nous nous proposons de faire.

Considérons (6.4) décomposé en deux groupes d'équations : le premier groupe intéressant des transitions intérieures à la couche E_0, le deuxième des transitions extérieures à cette couche, c'est-à-dire posant

$$U(E_I) \mid o \rangle = \mid \Psi(E_I) \rangle, \quad (6.5)$$

nous considérerons ce vecteur comme somme de deux vecteurs : le premier $\mid \Psi_{E_0}(E_I) \rangle$ ayant des composantes différentes de o uniquement sur les vecteurs $\mid \alpha_m, E_0 \rangle$

$$\langle \alpha_m, E_0 \mid \Psi_{E_0}(E_I) \rangle \neq 0, \quad \langle \alpha_k, E_k \mid \Psi_{E_0}(E_I) \rangle = 0; \quad (6.6)$$

$\langle \Psi_{E_0}(E_I) \mid$ appartient donc à un sous-espace de Hilbert attaché à la couche E_0 et sous-tendu par l'ensemble des vecteurs $\langle \alpha_m, E_0 \mid$; le deuxième vecteur $\mid \Psi_E(E_I) \rangle$ ayant des composantes différentes de o uniquement sur les vecteurs $\mid \alpha_k, E_k \rangle$:

$$\langle \alpha_m, E_0 \mid \Psi_E(E_I) \rangle = 0, \quad \langle \alpha_k, E_k \mid \Psi_E(E_I) \rangle \neq 0 \quad (6.7)$$

et ce vecteur appartient donc au sous-espace complémentaire du premier.

On peut donc à la place de (6.4) considérer les deux équations

$$\left.\begin{aligned} \mid \Psi_{E_0}(E_I) \rangle &= H' \mid o \rangle + H' \frac{P}{E_I - H_0} \mid \Psi_E(E_I) \rangle \\ &\quad - i \pi H' \mid \Psi_{E_0}(E_I) \rangle, \\ \mid \Psi_E(E_I) \rangle &= H' \mid o \rangle + H' \frac{P}{E_I - H_0} \mid \Psi_E(E_I) \rangle \\ &\quad - i \pi H' \mid \Psi_{E_0}(E_I) \rangle, \end{aligned}\right\} \quad (6.8)$$

la première valant uniquement pour les vecteurs du sous-espace attaché à la couche E_0, la deuxième pour l'espace complémentaire. On se convainct facilement de l'équivalence de (6.4) avec (6.8) en multipliant chacune de ces dernières équations par un vecteur appartenant ou non à la couche E_0.

La remarque essentielle à faire sur la structure de ce système, c'est que la solution de la première des deux équations (6.8) résolue en $\mid \Psi_{E_0}(E_I) \rangle$ nécessite la connaissance de $\mid \Psi_E(E_I) \rangle$, c'est-à-dire que cette solution dépend en fin de compte de toutes les énergies du système. Il serait donc très intéressant de pouvoir éliminer $\mid \Psi_E(E_I) \rangle$ entre ces deux équations en obtenant ainsi une équation où seuls les éléments de la couche E_0 interviendraient effectivement. Considérons donc la deuxième équation (6.8), on peut l'écrire

$$\left(1 - H' \frac{P}{E_I - H_0}\right) \mid \Psi_E(E_I) \rangle = H' \mid o \rangle - i \pi H' \mid \Psi_{E_0}(E_I) \rangle,$$

d'où

$$\Psi_E(E_I) \rangle$$
$$= \left(1 - H' \frac{P}{E_I - H_0}\right)^{-1} H' \left(\mid o \rangle - i \pi \mid \Psi_{E_0}(E_I) \rangle\right). \quad (6.9)$$

En portant cette expression dans la deuxième des équations (6.8), il vient

$$|\Psi_{E_0}(E_1)\rangle = H'\left[1+\frac{P}{E_1-H_0}\left(1-H'\frac{P}{E_1-H_0}\right)^{-1}H'\right]|0\rangle - i\pi H'\left[1+\frac{P}{E_1-H_0}\left(1-H'\frac{P}{E_1-H_0}\right)^{-1}H'\right] \times |\Psi_{E_0}(E_1)\rangle,$$

de sorte que si l'on pose

$$\mathcal{M} = H'\left[1+\frac{P}{E_1-H_0}\left(1-H'\frac{P}{E_1-H_0}\right)^{-1}\right]H', \quad (6.10)$$

on obtient

$$|\Psi_{E_0}(E_1)\rangle = \mathcal{M}|0\rangle - i\pi\mathcal{M}|\Psi_{E_0}(E_1)\rangle \quad (6.11)$$

qui est la forme vectorielle de l'équation de Heitler-Ma selon Pauli-Gora. On voit que seuls les états de la couche E_0 interviennent dans les éléments de matrice et que l'on a

$$\langle 1|\Psi_{E_0}(E_1)\rangle = \langle 1|\mathcal{M}|0\rangle - i\pi\int\langle 1|\mathcal{M}|\alpha, E_0\rangle \times\langle\alpha, E_0|\Psi_{E_0}(E_1)\rangle \quad (6.12)$$

Explicitant l'élément de matrice de $\mathcal{M}$ et utilisant les notations mêmes de Pauli [8], on obtient

$$\langle\alpha_1, E_0|U(E_1)|\alpha_0, E_0\rangle = \sum_n\langle\alpha_1, E_0|H'_{(n)}|\alpha_0, E_0\rangle - i\pi\int\langle\alpha_1, E_0|H'_{(n)}|\alpha, E_0\rangle \times\langle\alpha, E_0|U(E_1)|\alpha_0, E_0\rangle \quad (6.13)$$

qui est la forme même donnée par Pauli (p. 44 et 45). Il est d'ailleurs facile de former l'équation opératorielle à laquelle satisfait $\mathcal{M}$:

$$\mathcal{M} = H' + \mathcal{M}\frac{P}{E_1-H_0}H'. \quad (6.14)$$

On voit donc que la décomposition de l'équation de Heitler en deux équations (6.11) et (6.14) groupe dans la seule équation (6.14) l'intervention d'états extérieurs à la couche E_0 : si donc on savait par une certaine méthode résoudre (6.14) (la méthode des approximations successives n'étant évidemment pas exclue) et en tirer un opérateur $\mathcal{M}$ dont tous les éléments de matrice sont finis, on devrait être certain *a priori* que les éléments de matrice tirés de (6.11) ne présenteraient plus de divergences, la décomposition employée permet donc entre autres de localiser les infinis. On rapprochera ces remarques et on les complètera par les résultats obtenus par M. L. Goldberger sur cette même question [3].

7. Théorie de l'amortissement pour une perturbation dépendant du temps. — Nous étudierons cette théorie sous la forme que lui ont donnée Arnous et Zienau [1].

L'opérateur d'évolution

$$\mathcal{U}(t, 0) = \mathcal{U}(t)$$

obéit à l'équation (1.1 *b*) où $\mathcal{U}_1 \equiv \mathcal{U}_0$ et $t_0 = 0$. En désignant par $h_{\text{ret}}(\lambda)$ le transformé de Fourier de H' avec limites d'intégration $0, \infty$, la transformée de Fourier de (1.1 *b*) s'écrit

$$u(\lambda) = -u_0^{\text{ret}}(\lambda) + \frac{i}{2\pi}\int u_0^{\text{ret}}(\lambda)\,h_{\text{ret}}(\lambda-\lambda')\,u(\lambda')\,d\lambda'. \quad (7.1)$$

Suivant la forme de solution proposée par Heitler et Ma, nous écrirons

$$u(\lambda) = i[1 + i\,u_0^{\text{ret}}(\lambda)\,U(\lambda)\,\Lambda(\lambda)] \quad (7.2)$$

et nous chercherons à déterminer les opérateurs inconnus U et Λ de telle sorte que dans une représentation où H_0 est diagonale : l'opérateur U ait tous ses termes diagonaux nuls alors que l'opérateur Λ est représenté par une matrice diagonale.

En portant dans (7.1), on obtient

$$i\Lambda(\lambda) - u_0^{\text{ret}}(\lambda)\,U(\lambda)\,\Lambda(\lambda) = -u_0^{\text{ret}}(\lambda) - \frac{1}{2\pi}\int u_0^{\text{ret}}(\lambda)\,h_{\text{ret}}(\lambda-\lambda') \times(1 + i\,u_0^{\text{ret}}(\lambda')\,U(\lambda'))\,\Lambda(\lambda')\,d\lambda' \quad (7.3)$$

qui en vertu de la relation

$$i(\lambda - H_0)\,u_0^{\text{ret}}(\lambda) = 1$$

peut s'écrire

$$(\lambda - H_0)\,\Lambda(\lambda) + U(\lambda)\,\Lambda(\lambda) - \frac{1}{2\pi}\int h_{\text{ret}}(\lambda-\lambda') \times(1 + i\,u_0^{\text{ret}}(\lambda')\,U(\lambda'))\,\Lambda(\lambda')\,d\lambda' = 1. \quad (7.4)$$

Définissons alors l'opérateur $D(\lambda, \lambda')$ qui dépend du seul opérateur inconnu U :

$$D(\lambda, \lambda') = h_{\text{ret}}(\lambda-\lambda')\,(1 + i\,u_0^{\text{ret}}(\lambda')\,U(\lambda')). \quad (7.5)$$

Désignant alors par l'indice d les termes diagonaux et par n. d. les termes non-diagonaux, l'équation (7.4) se sépare en deux équations :

$$U(\lambda)\,\Lambda(\lambda) = \frac{1}{2\pi}\int D_{\text{n.d}}(\lambda, \lambda')\,\Lambda(\lambda')\,d\lambda', \quad (7.6)$$

$$(\lambda - H_0)\,\Lambda(\lambda) = 1 + \frac{1}{2\pi}\int D_{\text{d}}(\lambda, \lambda')\,\Lambda(\lambda')\,d\lambda'; \quad (7.7\,a)$$

(7.7 *a*) s'écrit encore

$$\Lambda(\lambda) = -2i\pi\,\delta_+(\lambda - H_0) - i\int\delta_-(\lambda - H_0)\,D_{\text{d}}(\lambda, \lambda')\,\Lambda(\lambda')\,d\lambda'. \quad (7.7\,b)$$

Définissons, d'autre part, l'opérateur $\Gamma(\lambda)$ de largeur de raie tel que

$$\Lambda(\lambda) = \left(\lambda - H_0 + \frac{i}{2}\Gamma(\lambda)\right)^{-1} \quad (7.8)$$

$\Gamma(\lambda)$ est diagonal puisque $\Lambda(\lambda)$ et $(\lambda - H_0)$ le sont, une solution explicite de (7.8) s'écrit d'ailleurs

$$\Gamma(\lambda) = 2i(\lambda - H_0) - 4\pi\,\delta_+(\Lambda(\lambda)). \qquad (7.9)$$

On peut alors revenir à $\mathcal{U}(t)$ par une transformation de Fourier inverse :

$$\begin{aligned}\mathcal{U}(t) &= \frac{1}{2\pi}\int e^{-i\lambda t}\,u(\lambda)\,d\lambda \\ &= \frac{i}{2\pi}\int e^{-i\lambda t}(1 + i\,u_0^{\text{rel}}(\lambda)\,U(\lambda)) \\ &\qquad\times\left(\lambda - H_0 + \frac{i}{2}\Gamma(\lambda)\right)^{-1} d\lambda, \qquad (7.10)\end{aligned}$$

de sorte qu'une probabilité de transition s'écrit

$$\begin{aligned}&\langle\Phi_1(t)\,|\,\mathcal{U}(t)\,|\,\Phi_0\rangle \\ &= \frac{i}{2\pi}\int\left\langle\Phi_1\middle|\,e^{-i(\lambda - H_0)t}(1 + i\,u_0^{\text{rel}}(\lambda)\,U(\lambda))\right. \\ &\qquad\times\left(\lambda - H_0 + \frac{i}{2}\Gamma(\lambda)\right)^{-1}\left|\,\Phi_0\right\rangle d\lambda \\ &= \int e^{-i(\lambda - E_1)t}\,\delta_+(\lambda - E_1) \\ &\qquad\times\frac{\langle 1\,|\,U(\lambda)\,|\,0\rangle}{\lambda - E_0 + \frac{i}{2}\langle 0\,|\,\Gamma(\lambda)\,|\,0\rangle}\,d\lambda, \qquad (7.11)\end{aligned}$$

on voit en particulier qu'en renvoyant t à l'infini, on obtient

$$\lim_{t=\infty}\langle\Phi_1(t)\,|\,\mathcal{U}(t)\,|\,\Phi_0\rangle = \frac{\langle 1\,|\,U(E_1)\,|\,0\rangle}{E_1 - E_0 + \frac{i}{2}\langle 0\,|\,\Gamma(E_1)\,|\,0\rangle}.$$

Il est facile de retrouver à partir de ces résultats toutes les formules données par E. Arnous et E. Zienau pour le cas où H' est indépendant de t.

Je tiens à témoigner toute ma gratitude à M. L. de Broglie qui n'a cessé de me guider depuis le début de mes recherches et à remercier vivement MM. les Professeurs A. Lichnerowicz, J. S. Destouches et M. le Directeur de Recherches Al. Proca pour l'intérêt et l'aide qu'ils ont bien voulu, à titres divers, accorder à ce travail.

APPENDICE.

Opérateurs intégraux. — Nous groupons dans ce paragraphe un certain nombre de définitions et de propriétés des opérateurs intégraux que nous avons utilisées au cours de ce texte, en renvoyant pour une étude plus complète à [11 c]. Soit $\mathcal{F}(t, \tau)$ un certain opérateur fonction de t et τ, sommable par rapport à chacune de ces variables dans le carré t_0, t; les opérateurs intégraux gauche et droite de noyau ou densité $\mathcal{F}(t, \tau)$:

$$\int_{t_0}^{t}\{\quad\}\,\mathcal{F}(t, \tau), \qquad \int_{t_0}^{t}\mathcal{F}(t, \tau)\,\{\quad\} \qquad (A.1)$$

sont tels qu'appliqués à un certain opérateur $V(t)$ jouissant des mêmes propriétés de sommabilité, on ait :

$$\left.\begin{aligned}\int_{t_0}^{t}\{\quad\}\,\mathcal{F}(t, \tau)\,V(t) &= \int_{t_0}^{t}V(\tau)\,\mathcal{F}(t, \tau)\,d\tau, \\ \int_{t_0}^{t}\mathcal{F}(t, \tau)\,\{\quad\}\,V(t) &= \int_{t_0}^{t}\mathcal{F}(t, \tau)\,V(\tau)\,d\tau,\end{aligned}\right\} \qquad (A.2)$$

la variable d'intégration est la lettre grecque et ne sera pas explicitement désignée tant qu'il n'y aura pas d'ambiguïté. La notation nous semble concise et met en évidence les deux éléments caractéristiques d'un tel opérateur : l'intervalle d'intégration et le noyau. Toute une algèbre de ces opérateurs peut facilement être construite : elle est évidemment voisine de celle édifiée par Volterra et Pérès [12] à propos du produit de composition. Le seul point que nous retiendrons ici, c'est l'application que l'on peut en faire à la solution de l'équation intégrale opératorielle :

$$\mathcal{U}(t, t_0) = \mathcal{U}_0(t, t_0) + \int_{t_0}^{t}\mathcal{F}(t, \tau)\,\mathcal{U}(\tau, t_0)\,d\tau \qquad (A.3)$$

sous la forme

$$\mathcal{U}(t, t_0) = \left[1 - \int_{t_0}^{t}\mathcal{F}(t, \tau)\,\{\quad\}\right]^{-1}\mathcal{U}_0(t, t_0), \qquad (A.4)$$

cette dernière expression devant s'interpréter comme la forme condensée de la solution par approximations successives. Pour cela, il convient de définir la puissance $n^{\text{ième}}$ d'un opérateur intégral à partir d'une définition adéquate du produit de deux opérateurs intégraux, on aboutit alors à la formule

$$\begin{aligned}&\int_{t_0}^{t}\mathcal{F}(t, \tau)\,\{\quad\}^{(n)}\,V(t) \\ &= \int_{t_0}^{t}d\tau_n\int_{t_0}^{\tau_n}d\tau_{n-1}\ldots\int_{t_0}^{\tau_2}d\tau_1 \\ &\qquad\times\mathcal{F}(t, \tau_n)\ldots\mathcal{F}(\tau_2, \tau_1)\,V(\tau_1), \qquad (A.5)\end{aligned}$$

résultat que l'on peut d'ailleurs mettre sous forme d'opérateur intégral [11 c, form. (3.30)]. Développant alors (A.4) comme une somme de puissance de $\int_{t_0}^{t}\mathcal{F}(t, \tau)\,\{\quad\}$, on obtient

$$\mathcal{U}(t, t_0) = \sum_{0}^{\infty}\int_{t_0}^{t}\mathcal{F}(t, \tau)\,\{\quad\}^{(n)}\,V(t) \qquad (A.6)$$

en posant

$$\int_{t_0}^{t}\mathcal{F}(t, \tau)\,\{\quad\}^{(0)} = 1, \qquad (A.7)$$

et l'on vérifie, d'après (A.5), que l'on a bien ainsi la solution de (A.3) par approximations successives. La possibilité de manipuler avec les règles de l'algèbre ordinaire des expressions telles que (A.3) a été

utilisée pour établir la formule (3.18) de ce travail. On peut aussi introduire rapidement la résolvante de Volterra, qui, à l'aide d'un opérateur $\Gamma(t, \tau)$ permet d'écrire la solution $\mathcal{U}(t, t_0)$, de (A.3) sous la forme

$$\mathcal{U}(t, t_0) = \left[1 - \int_{t_0}^{t} \mathcal{F}(t, \tau) \{ \quad \} \right]^{-1} \mathcal{U}_0(t, t_0)$$
$$= \left[1 - \int_{t_0}^{t} \Gamma(t, \tau) \{ \quad \} \right] \mathcal{U}_0(t, t_0). \quad (A.8)$$

On vérifie moyennant quelques calculs que $\Gamma(t, \tau)$ satisfait à l'équation

$$\Gamma(t, \tau) = -\mathcal{F}(t, \tau) + \int_{\tau}^{t} \mathcal{F}(t, \tau') \Gamma(\tau', \tau) d\tau', \quad (A.9)$$

comme aussi à

$$\Gamma(t, \tau) = -\mathcal{F}(t, \tau) + \int_{\tau}^{t} \Gamma(t, \tau') \mathcal{F}(\tau', \tau) d\tau'. \quad (A.10)$$

Toutes ces relations s'étendent sans difficultés au cas d'une équation intégrale à limites fixes : cette extension nous amenant à considérer des opérateurs intégraux à limites fixes.

On se reportera à [11 *c*, chap. III] pour l'étude et la définition de l'opérateur intégral inverse (qui vient d'être utilisé pour le passage de (A.8) à (A.9) sans précision ni justification suffisantes) et adjoint, de la dérivée et l'intégrale d'un tel opérateur ainsi que diverses formules sur les opérateurs intégraux à limites fixes et leurs formes covariantes. On trouvera dans ce même travail divers théorèmes qui permettent d'exprimer la solution d'une équation du type (A.3) avec $\mathcal{F}(t, \tau) = H(\tau)$ sous forme d'une exponentielle à l'aide de l'opérateur chronologique de Dyson et des applications au calcul des perturbations et des « opérateurs ordonnés de Feynman ».

Transformés de Fourier. — Nous avons à considérer les transformés de Fourier définis par les opérateurs intégraux :

$$\mathcal{L}_{\text{ret}} = -\int_{-\infty}^{+\infty} dt\, \theta_{+}(t)\, e^{i\lambda t} \{ \quad \}, \quad (A.11)$$

$$\mathcal{L}_{\text{av}} = \int_{-\infty}^{+\infty} dt\, \theta_{-}(t)\, e^{i\lambda t} \{ \quad \}, \quad (A.12)$$

$$\mathcal{L} = \mathcal{L}_{\text{av}} - \mathcal{L}_{\text{ret}} = \int_{-\infty}^{+\infty} dt\, e^{i\lambda t} \{ \quad \}. \quad (A.13)$$

Les formules utilisées dans cet article sont les suivantes :

$$\mathcal{L} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathcal{F}(t-\tau) A(\tau) d\tau = \mathcal{L}\mathcal{F}(t)\, \mathcal{L}A(t)$$
$$= f(\lambda)\, a(\lambda), \quad (A.14)$$

$$\mathcal{L}\{ \mathcal{F}(t) A(t) \} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} f(\lambda - \lambda')\, a(\lambda') d\lambda', \quad (A.15)$$

$$\mathcal{L} A(t - t_0) = a(\lambda)\, e^{i\lambda t_0}, \quad (A.16)$$

les lettres minuscules désignent les opérateurs transformés. Elles valent aussi pour $\mathcal{L}_{\text{ret}}$ et $\mathcal{L}_{\text{av}}$ (les limites en (A.14) sont alors o et *t*) et peuvent se démontrer suivant les méthodes habituellement employées pour les fonctions. (*Cf.* aussi [11 *c*], chap. III, 2e section).

Manuscrit reçu le 27 mai 1953.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] ARNOUS E. et ZIENAU S. — *Helv. Phys. Acta*, 1951, **24**, 279.
[2] FEYNMAN R. P. — *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 749; 1951, **84**, 109.
[3] GOLDBERGER M. L. — *Phys. Rev.*, 1951, **84**, 929.
[4] GORA E. — *Phys. Rev.*, 1952, **88**, 1212.
[5] HEITLER W. et MA T. S. — *Proc. Irish Acad.*, 1949, **52 A**, 109.
[6] HEITLER W. et PENG. — *Proc. Cam. Phil. Soc.*, 1942, **38**, 926.
[7] LIPPMAN B. A. et SCHWINGER J. — *Phys. Rev.*, 1950, **79**, 469.
[8] PAULI W. — Meson Theory, New-York, 1948.
[9] SCHWARTZ L. — Théorie des distributions, Paris, 1951.
[10] SCHÖNBERG M. — *Nuovo Cimento*, 1951, **8**, 651.
[11] VISCONTI A. — *a. C. R. Acad. Sc.*, 1950, **230**, 928 et 1744; 1950, **231**, 333 et 507; 1951, **232**, 217 et 697; 1952, **234**, 817 et 1252; *b. J. Physique Rad.*, 1951, **12**, 762; *c. Thèse*, Paris, 1953.
[12] VOLTERRA V. et PÉRÈS J. — Théorie générale des fonctionnelles, Paris, 1936.

Pour une bibliographie complète, on se reportera à [11 *c*].

INTÉGRATIONS NUMÉRIQUES DE L'ÉQUATION DES TRAJECTOIRES ÉLECTRONIQUES

Par Michel LAUDET,
Faculté des Sciences, Toulouse.

Sommaire. — A partir de la méthode d'intégrations successives, on établit d'abord l'expression rigoureuse de la formule de récurrence à trois termes pour des intervalles successifs égaux, et l'on généralise au cas d'intervalles irréguliers.

On fait ensuite une étude comparative détaillée entre différentes formules de récurrence à trois termes que l'on utilise sous forme de multiplication de matrices, ce qui permet de vérifier à chaque instant les calculs numériques.

On souligne enfin l'importance de l'extrapolation tant au point de vue de l'amélioration des résultats que de l'appréciation de l'erreur.

1. Détermination d'une trajectoire par intégrations successives. — L'équation différentielle des trajectoires gaussiennes s'écrit

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}z}\left\{S\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}z}\right\}+\frac{1}{4S}\left\{(1+2\alpha\Phi)\Phi''+\gamma^2B^2\right\}u=0, \quad (1)$$

avec

$$S=\Phi^{+\frac{1}{2}}(1+\alpha\Phi)^{+\frac{1}{2}}, \qquad \alpha=\frac{|q|}{2m_0c^2}, \qquad \gamma=\sqrt{\frac{|q|}{2m_0}};$$

$u = X + iY$ est la combinaison complexe habituelle des coordonnées cartésiennes relatives à des axes tournant suivant la loi [1]

$$\frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}z}=(-)\frac{1}{2}\gamma BS^{-1},$$

Φ le potentiel sur l'axe et B l'induction magnétique.

Posons

$$u=US^{+\frac{1}{2}}.$$

L'équation (1) prend la forme

$$U''=QU, \quad (2)$$

avec

$$Q=-\frac{1}{16}\left(\frac{\Phi'}{\Phi}\right)^2\frac{3+4\alpha\Phi+4\alpha^2\Phi^2}{(1+\alpha\Phi)^2}-\frac{\gamma^2B^2}{4S}.$$

On peut mettre l'équation (2) sous la forme d'un système différentiel en écrivant

$$\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}z}=U', \qquad \frac{\mathrm{d}U'}{\mathrm{d}z}=QU.$$

L'intégration par approximations successives d'un point de coordonnée z_A a un point courant de coordonnée z permet d'écrire le système précédent sous la forme [2]

$$\left\|\begin{matrix}U\\U'\end{matrix}\right\|=\left\|\begin{matrix}a & b\\c & d\end{matrix}\right\|\cdot\left\|\begin{matrix}U_A\\U'_A\end{matrix}\right\|, \quad (3)$$

avec

$$\left.\begin{aligned}a&=1+\varepsilon\rho+\varepsilon\rho\varepsilon\rho+\varepsilon\rho\varepsilon\rho\varepsilon\rho+\ldots,\\b&=\varepsilon+\varepsilon\rho\varepsilon+\varepsilon\rho\varepsilon\rho\varepsilon+\varepsilon\rho\varepsilon\rho\varepsilon\rho\varepsilon+\ldots,\\c&=\rho+\rho\varepsilon\rho+\rho\varepsilon\rho\varepsilon\rho+\rho\varepsilon\rho\varepsilon\rho\varepsilon\rho+\ldots,\\d&=1+\rho\varepsilon+\rho\varepsilon\rho\varepsilon+\rho\varepsilon\rho\varepsilon\rho\varepsilon+\ldots,\end{aligned}\right\} \quad (4)$$

expressions dans lesquelles ε et ρ sont les opérateurs définis par

$$\varepsilon=\int_{z_A}^{z}\mathrm{d}z\rightarrow, \qquad \rho=\int_{z_A}^{z}Q\,\mathrm{d}z\rightarrow.$$

Dans les méthodes de calcul numérique des trajectoires, on divise le domaine étudié en intervalles plus ou moins petits $h = z - z_A$. Connaissant les valeurs de U et de U' au point z_A, la relation (3) permet de déterminer les valeurs de U et de U' au point $z = z_A + h$. Ce calcul exige la connaissance des coefficients a, b, c et d en fonction de Q et de h. Cette détermination peut être faite par différentes méthodes [3]. Nous allons les calculer à partir de leur développement (4).

Posons pour simplifier l'écriture $z_A = 0$. On obtient successivement, d'une part :

$$\rho=\int_0^z Q\,\mathrm{d}z=z\,Q_0+\frac{z^2}{2!}Q'_0+\frac{z^3}{3!}Q''_0+\frac{z^4}{4!}Q'''_0+\frac{z^5}{5!}Q^{\text{IV}}_0+\frac{z^6}{6!}Q^{\text{V}}_0+\ldots,$$

$$\varepsilon\rho=\int_0^z\rho\,\mathrm{d}z=\frac{z^2}{2!}Q_0+\frac{z^3}{3!}Q'_0+\frac{z^4}{4!}Q''_0+\frac{z^5}{5!}Q'''_0+\frac{z^6}{6!}Q^{\text{IV}}_0+\ldots,$$

$$\rho\varepsilon\rho=\int_0^z Q\,(\varepsilon\rho)\,\mathrm{d}z=\frac{z^3}{3!}Q_0^2+\frac{z^4}{4!}(4Q_0Q')+\frac{z^5}{5!}(7Q_0Q''_0+4Q'^2_0)+\frac{z^6}{6!}(15Q'_0Q''_0+Q_0Q'''_0)+\ldots,$$

$$\varepsilon\rho\varepsilon\rho = \int_0^z (\rho\varepsilon\rho)\,dz = \frac{z^4}{4!}Q_0^2 + \frac{z^5}{5!}(Q4_0 Q') + \frac{z^6}{6!}(7Q_0Q_0'' + 4Q_0'^2) + \ldots,$$

$$\rho\varepsilon\rho\varepsilon\rho = \int_0^z Q(\varepsilon\rho\varepsilon\rho)\,dz = \frac{z^5}{5!}Q_0^3 + \frac{z^6}{6!}(9Q_0^2Q_0') + \ldots,$$

$$\varepsilon\rho\varepsilon\rho\varepsilon\rho = \int_0^z (\rho\varepsilon\rho\varepsilon\rho)\,dz = \frac{z^6}{6!}Q_0^3 + \ldots;$$

d'autre part

$$\varepsilon = \int_0^z dz = z,$$

$$\rho\varepsilon = \int_0^z Qz\,dz = \frac{z^2}{2!}Q_0 + \frac{z^3}{3!}(2Q_0') + \frac{z^4}{4!}(3Q_0'') + \frac{z^5}{5!}(4Q_0''') + \frac{z^6}{6!}(5Q^{\text{IV}}) + \ldots,$$

$$\varepsilon\rho\varepsilon = \int_0^z (\rho\varepsilon)\,dz = \frac{z^3}{3!}Q_0 + \frac{z^4}{4!}(2Q_0') + \frac{z^5}{5!}(3Q_0'') + \frac{z^6}{6!}(4Q_0''') + \ldots,$$

$$\rho\varepsilon\rho\varepsilon = \int_0^z Q\,(\varepsilon\rho\varepsilon)\,dz = \frac{z^4}{4!}Q_0^2 + \frac{z^5}{5!}(6Q_0Q_0') + \frac{z^6}{6!}(13Q_0Q_0'' + 10Q_0'^2) + \ldots,$$

$$\varepsilon\rho\varepsilon\rho\varepsilon = \int_0^z (\rho\varepsilon\rho\varepsilon)\,dz = \frac{z^5}{5!}Q_0^2 + \frac{z^6}{6!}(6Q_0Q_0') + \ldots,$$

$$\rho\varepsilon\rho\varepsilon\rho\varepsilon = \int_0^z Q(\varepsilon\rho\varepsilon\rho\varepsilon)\,dz = \frac{z^6}{6!}Q_0^3 + \ldots.$$

En portant ces expressions dans (4) et en faisant $z = h$, on obtient

$$\left.\begin{aligned}
a &= 1 + \frac{h^2}{2!}Q_0 + \frac{h^3}{3!}Q_0' + \frac{h^4}{4!}(Q_0^2 + Q_0'') + \frac{h^5}{5!}(4Q_0Q_0' + Q_0''') + \frac{h^6}{6!}(Q_0^3 + 4Q_0'^2 + 7Q_0Q_0'' + Q_0^{\text{IV}}) + \ldots,\\
b &= h + \frac{h^3}{3!}Q_0 + \frac{h^4}{4!}(2Q_0') + \frac{h^5}{5!}(Q_0^2 + 3Q_0'') + \frac{h^6}{6!}(6Q_0Q_0' + 4Q_0'''),\\
c &= hQ_0 + \frac{h^2}{2!}Q_0' + \frac{h^3}{3!}(Q_0^2 + Q'') + \frac{h^4}{4!}(4Q_0Q_0' + Q_0''') + \frac{h^5}{5!}(Q^3 + 7Q_0Q_0'' + 4Q_0'^2 + Q_0^{\text{IV}})\\
&\quad + \frac{h^6}{6!}(9Q_0^2Q_0' + Q_0Q_0''' + 15Q_0'Q_0'' + Q_0^{\text{V}}) + \ldots,\\
d &= 1 + \frac{h^2}{2!}Q_0 + \frac{h^3}{3!}(2Q_0') + \frac{h^4}{4!}(Q_0^2 + 3Q_0'') + \frac{h^5}{5!}(6Q_0Q_0' + 4Q_0''') + \frac{h^6}{6!}(Q_0^3 + 13Q_0Q_0'' + 10Q_0'^2 + 5Q^{\text{IV}}) + \ldots.
\end{aligned}\right\} \quad (5)$$

2. **Expression rigoureuse de la formule de récurrence à trois termes.** — La formule (3) permet de déterminer U et U' au point $z_A + h$ lorsqu'ils sont connus au point z_A. Mais ce calcul exige celui des quatre coefficients *a*, *b*, *c*, *d*. On préfère utiliser des formules de récurrence à trois termes de la forme

$$U_{i+1} = K_i U_i - L_i U_{i-1} \quad (6)$$

qui conduisent à des calculs numériques plus rapides.

1° *Cas où les intervalles sont égaux.* — Supposons que le domaine étudié ait été divisé en intervalles successifs égaux (¹)

$$z_{i+1} - z_i = h, \qquad z_i - z_{i-1} = h, \qquad \ldots.$$

La formule (3) donne

$$U_{i\pm1} = a_\pm U_i + b_\pm U_i, \quad (7)$$

avec

$$\left.\begin{aligned}
a_\pm &= 1 + \frac{h^2}{2!}Q_i \pm \frac{h^3}{3!}Q_i' + \frac{h^4}{4!}(Q_i^2 + Q_i'') + \ldots.\\
b_\pm &= \pm h \pm \frac{h^3}{3!}Q_i + \frac{h^4}{4!}(2Q_i') \pm \ldots
\end{aligned}\right\} \quad (8)$$

(¹) La démonstration de (10) est celle proposée par E. Durand dans [4].

En éliminant U' entre les deux relations (7), on obtient

$$U_{i+1} = \frac{a_{(+)}b_{(-)} - a_{(-)}b_{(+)}}{b_{(-)}}U_i + \frac{b_{(+)}}{b_{(-)}}U_{i-1}. \quad (9)$$

On en déduit en tenant compte de (8) et en comparant avec (6) :

$$\left.\begin{aligned}
K_i &= 2 + h^2Q_i + \frac{h^3}{6}Q_i' + \frac{h^4}{12}(Q_i^2 + Q_i'')\\
&\quad + \frac{h^5}{180}(13Q_iQ_i' + 2Q_i''') + \ldots,\\
L_i &= 1 + \frac{h^3}{6}Q_i' - \frac{h^5}{90}(Q_iQ_i' - Q_i''') + \ldots.
\end{aligned}\right\} \quad (10)$$

Ce sont les formules données par E. Durand [4].

Rappelons qu'il est possible d'obtenir une formule de récurrence à trois termes valable au quatrième ordre et dont les coefficients sont particulièrement simples.

On a, en effet :

$$U = U_i + \frac{h}{1!}U_i' + \frac{h^2}{2!}U_i'' + \frac{h^3}{3!}U_i''' + \frac{h^4}{3!}U_i^{\text{IV}} + \frac{h^5}{5!}U^{\text{V}} + \ldots,$$

$$U'' = U_i'' + hU_i''' + \frac{h^2}{2!}U_i^{\text{IV}} + \frac{h^3}{3!}U_i^{\text{V}} + \ldots.$$

On en déduit en se limitant au terme en h^5

$$U_{i+1}+U_{i-1}=2U_i+h^2U''_i+\frac{h^4}{12}U^{\text{IV}}_i,$$
$$U''_{i+1}+U''_{i-1}=2U''_i+h^2U^{\text{IV}}_i.$$

En éliminant U^{IV} entre ces deux dernières relations, et en tenant compte de (2), on obtient

$$\left(1-\frac{h^2}{12}Q_{i+1}\right)U_{i+1} = \left(2+10\frac{h^2}{12}Q_i\right)U_i-\left(1-\frac{h^2}{12}Q_{i-1}\right)U_{i-1}. \quad (11)$$

On peut d'ailleurs vérifier, en mettant (11) sous la forme (6) que l'on retrouve bien (10) à l'approximation du quatrième ordre.

(11) peut s'écrire, en effet :

$$U_{i+1}=\frac{2+10\frac{h^2}{12}Q_i}{1-\frac{h^2}{12}Q_{i+1}}U_i-\frac{1-\frac{h^2}{12}Q_{i-1}}{1-\frac{h^2}{12}Q_{i+1}}U_{i-1}.$$

Or

$$\frac{1}{1-\frac{h^2}{12}Q_{i+1}}=1+\frac{h^2}{12}Q_{i+1}+\frac{h^4}{12^2}Q^2_{i+1}+\ldots,$$

d'où

$$K'_i=2+\frac{h^2}{6}(5\,Q_i+Q_{i+1})+\frac{h^4}{72}(5\,Q_i+Q_{i+1})Q_{i+1}+\ldots,$$
$$L_i=1+\frac{h^2}{12}(Q_{i+1}-Q_{i-1})+\frac{h^4}{144}(Q_{i+1}-Q_{i-1})Q_{i+1}+\ldots,$$

En tenant compte de

$$Q_{i\pm1}=Q_i\pm h\,Q'_i+\frac{h^2}{2\,!}Q''_i\pm\frac{h^3}{3\,!}Q'''_i+\ldots,$$

on obtient

$$\left.\begin{aligned}K'_i&=2+h^2Q_i+\frac{h^3}{6}Q'_i+\frac{h^4}{12}(Q_i^2+Q''_i)\\&\qquad+\frac{h^5}{72}(7\,Q_iQ'_i+2\,Q'''_i)+\ldots,\\L'_i&=1+\frac{h^3}{6}Q'_i+\frac{h^5}{72}(Q_iQ'_i+2\,Q'''_i).\end{aligned}\right\}\quad(12)$$

On voit que (10) et (12) ne diffèrent que par les termes du cinquième ordre.

L'application de la formule (6) nécessite la connaissance des deux premiers points pour la trajectoire envisagée. On se fixe généralement les conditions initiales U_1 et U'_1 pour le premier point. Le second point est calculé ensuite à partir de la relation

$$U_2=a_2U_1+b_1U'_1 \quad (13)$$

déduite de (3).

2° *Cas où les intervalles sont inégaux.* — Quand les Q_i ne sont pas numériquement connus pour des points régulièrement espacés (²), l'application des relations précédentes nécessite l'extrapolation préalable de la fonction Q. On est alors conduit à des calculs laborieux et il est préférable d'établir une relation de récurrence relative à des intervalles inégaux.

Posons

$$z_{i+1}-z_i=h,\qquad z_i-z_{i-1}=k.$$

Les formules (8) s'écrivent

$$a_{(\pm)}=1+\frac{Q_i}{2\,!}\begin{Bmatrix}h^2\\k^2\end{Bmatrix}+\frac{Q'_i}{3\,!}\begin{Bmatrix}h^3\\-k^3\end{Bmatrix}+\frac{Q_i^2+Q''_i}{4\,!}\begin{Bmatrix}h^4\\k^4\end{Bmatrix}+\ldots,$$
$$b_{(\pm)}=\begin{Bmatrix}h\\-k\end{Bmatrix}+\frac{Q_i}{3\,!}\begin{Bmatrix}h^3\\-k_3\end{Bmatrix}+\frac{2\,Q'_i}{4\,!}\begin{Bmatrix}h^4\\k^4\end{Bmatrix}+\ldots.$$

On en déduit, en procédant comme précédemment et en se limitant aux termes du troisième ordre :

$$\begin{aligned}K_i=\left(1+\frac{h}{k}\right)\Big\{&1+\frac{Q_i}{6}h(h+2k)\\&+\frac{Q'_i}{12}[(h+k)^2(h-k)+k^3]+\ldots,\end{aligned}$$
$$L_i=\frac{h}{k}\left\{1+\frac{Q_i}{6}(h^2-k^2)+\frac{Q'_i}{12}(h^3+k^3)+\ldots.\right.$$

3. **Application de la formule de récurrence à trois termes au calcul numérique des trajectoires électroniques.** — 1° *Forme matricielle de la formule de récurrence à trois termes.* — Les relations (6) et (14) permettent de calculer une trajectoire quelconque à partir de conditions initiales données (³). Il est possible de calculer simultanément ces deux trajectoires et de vérifier à chaque instant qu'une erreur ne s'est pas glissée dans le calcul des U_i successifs, en écrivant l'équation (6) sous une forme légèrement différente. On a, en effet :

$$U_{i+1}=(K_i-L_i)\,U_i+L_i(U_i-U_{i-1}),$$
$$U_{i+1}-U_i=(K_i-L_i-1)\,U_i+L_i(U_i-U_{i-1}).$$

Posons

$$\Delta_{i+1,i}=U_{i+1}-U_i,\qquad H_i=K_i-L_i.$$

On pourra écrire

$$\begin{Vmatrix}U_{i+1}\\\Delta_{i+1,i}\end{Vmatrix}=\begin{Vmatrix}H_i & L_i\\H_i-1 & L_i\end{Vmatrix}\cdot\begin{Vmatrix}U_i\\\Delta_{i,i-1}\end{Vmatrix}. \quad (14)$$

En affectant des indices I et II, les U et les Δ relatifs à deux trajectoires, on aura

$$\begin{Vmatrix}(U_{i+1})_{\text{I}} & (U_{i+1})_{\text{II}}\\(\Delta_{i+1,i})_{\text{I}} & (\Delta_{i+1,i})_{\text{II}}\end{Vmatrix} =\begin{Vmatrix}H_i & L_i\\H_i-1 & L_i\end{Vmatrix}\cdot\begin{Vmatrix}(U_i)_{\text{I}} & (U_i)_{\text{II}}\\(\Delta_{i,i-1})_{\text{I}} & (\Delta_{i,i-1})_{\text{II}}\end{Vmatrix}. \quad (15)$$

(²) C'est ce qui se produit en particulier dans le cas où la fonction Q est connue analytiquement par une expression de la forme

$$z=z(\eta),\qquad Q=Q(\eta).$$

Voir, par exemple, M. Laudet [5].

(³) Mais si l'on désire en calculer plusieurs, on a intérêt à les déduire par combinaison linéaire de deux d'entre elles [6].

Entre les déterminants de ces matrices carrées on a la relation

$$\begin{vmatrix} (U_{i+1})_{\rm I} & (U_{i+1})_{\rm II} \\ (\Delta_{i+1,i})_{\rm I} & (\Delta_{i+1,i})_{\rm II} \end{vmatrix} = L_i \begin{vmatrix} (U_i)_{\rm I} & (U_i)_{\rm II} \\ (\Delta_{i,i-1})_{\rm I} & (\Delta_{i,i-1})_{\rm II} \end{vmatrix} \quad (16)$$

qui permet de vérifier simultanément les résultats relatifs aux deux trajectoires ([1]).

Les U seront calculés à partir de

$$U_{i+1} = H_i U_i + L_i \Delta_{i,i-1},$$

tandis que les Δ s'obtiendront par différence et non à partir de la relation

$$\Delta_{i+1,i} = (H_i - 1) U_i + L_i \Delta_{i,i-1}.$$

L'introduction des Δ paraît être une complication supplémentaire. Mais le calcul des U' nécessitant des différences successives, on aura déjà $(U_{i+1} - U_i)$.

Les coefficients H_i et L_i ont pour expression

$$\left. \begin{aligned} H_i &= 1 + h^2 Q_i + \frac{h^4}{12}(Q_i^2 + Q_i'') + \frac{h^5}{12} Q_i Q_i', \\ L_i &= 1 + \frac{h^3}{6} Q_i' - \frac{h^5}{90}(Q_i Q_i' - Q_i''') . \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

En mettant la relation (11) sous la forme (14), on obtient

$$\left. \begin{aligned} H_i &= 1 + h^2 Q_i + \frac{h^4}{12}(Q_i^2 + Q_i'') + \frac{h^5}{12} Q_i Q_i', \\ L_i' &= 1 + \frac{h^3}{6} Q_i' + \frac{h^5}{72}(Q_i Q_i' + 2 Q_i''') . \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

Sous cette forme, l'excellente approximation que constitue la relation (11) apparaît encore plus nettement.

2° *Étude comparative de la formule de récurrence pour différentes expressions des coefficients L_i et H_i.* — Nous avons comparé les résultats obtenus en prenant de plus en plus de termes dans les formules (10). Nous avons pris successivement pour H_i et L_i les expressions

$$\left. \begin{aligned} H_i &= 1 + h^2 Q_i, \\ L_i &= 1 ; \end{aligned} \right\} \quad (A)$$

$$\left. \begin{aligned} H_i &= 1 + h^2 Q_i, \\ L_i &= 1 + \frac{h^3}{6} Q_i' ; \end{aligned} \right\} \quad (B)$$

$$\left. \begin{aligned} H_i &= 1 + h^2 Q_i + \frac{h^4}{12}(Q_i^2 + Q_i''), \\ L_i &= 1 + \frac{h^3}{6} Q_i' . \end{aligned} \right\} \quad (C)$$

Nous avons également appliqué la formule (11) mise sous la forme (14).

([1]) Cette méthode de vérification des calculs et son intérêt pratique ont été signalés par E. Durand dans le cas du calcul numérique des trajectoires à partir de (3).

La lentille test est la lentille magnétique de Glaser avec $k^2 = 3$. Les trajectoires sont alors déterminées par l'équation différentielle

$$\frac{d^2 U}{d\xi^2} = QU, \quad (19)$$

avec

$$Q = -\frac{3}{(1+\xi)^2}, \qquad \xi = \frac{z}{a}. \quad (20)$$

Nous avons choisi pour trajectoires les deux trajectoires fondamentales partant de $z = 0$ et définies par

$$(U_0, U_0')_{\rm I} = (1, 0), \qquad (U_0 U_0')_{\rm II} = (0, 1), \quad (21)$$

Les solutions de (19) qui satisfont à (21) sont analytiquement connues. Elles ont pour expression

$$U_{\rm I} = (1 - \xi^2)(1+\xi^2)^{-\frac{1}{2}}, \qquad U_{\rm II} = \xi(1+\xi^2)^{-\frac{1}{2}};$$
$$U_{\rm I}' = -\xi(\xi^2 + 3)(1+\xi^2)^{-\frac{3}{2}}, \qquad U_{\rm II}' = (1+\xi^2)^{-\frac{3}{2}}.$$

Les valeurs numériques obtenues pour différentes valeurs de ξ sont rassemblées dans le tableau I. Entre les quatre quantités $U_{\rm I}$, $U_{\rm I}'$, $U_{\rm II}$, $U_{\rm II}'$, on a la relation

$$\begin{vmatrix} U_{\rm I} & U_{\rm II} \\ U_{\rm I}' & U_{\rm II}' \end{vmatrix} = 1$$

qui, appliquée aux valeurs numériques, permet de mettre en évidence toute erreur de calcul.

Pour le calcul numérique des coefficients relatifs aux différentes formules utilisées, les Q_i ont été calculés à partir de (20), les dérivés Q_i' et Q_i'' par application des formules

$$Q_i' = \frac{1}{2h}(Q_{i+1} - Q_{i-1}),$$

$$Q_i'' = \frac{1}{2h}(Q_{i+1}' - Q_{i-1}').$$

On a d'ailleurs vérifié que pour les intervalles considérés, les résultats n'étaient pratiquement pas modifiés, compte tenu de l'erreur systématiques due à la méthode, par la considération des valeurs exactes de Q' et Q'' déduites de (20) par dérivation.

L'application de (11) ne nécessite que le calcul du terme

$$\alpha = \frac{h^2}{12} Q.$$

Les coefficients K_i et L_i sont obtenus ensuite par

$$\left. \begin{aligned} K_i &= \frac{1 + 10\alpha_i + \alpha_{i-1}}{1 - \alpha_{i+1}}, \\ L_i &= \frac{1 - \alpha_{i-1}}{1 - \alpha_{i+1}}. \end{aligned} \right\} \quad (D)$$

Pour chacune des quatre formules (A), (B), (C) et (D), nous avons effectué les calculs pour deux séries d'intervalles $h_1 = h$ et $h_2 = 2h$ et nous avons appliqué la formule d'interpolation

$$U \doteq U_1 + \frac{1}{2^k - 1}(U_1 - U_2),$$

TABLEAU I.

ξ . . .	$(1-\xi^2)(1+\xi^2)^{-\frac{1}{2}}$	$\xi(1+\xi^2)^{-\frac{1}{2}}$		$-\xi(\xi^2+3)(1+\xi^2)^{-\frac{3}{2}}$	$(1+\xi^2)^{-\frac{3}{2}}$
$\frac{0}{8}$ . . .	1	0	1,000000	0	1
$\frac{1}{8}$ . . .	0,97677	0,12403	0,999993	— 0,36829	0,97701
$\frac{2}{8}$ . . .	0,90951	0,24254	1,000008	— 0,69907	0,91308
$\frac{3}{8}$ . . .	0,80466	0,35112	0,999997	— 0,96679	0,82089
$\frac{4}{8}$ . . .	0,67082	0,44721	0,999992	— 1,16275	0,71554
$\frac{5}{8}$ . . .	0,51675	0,53000	1,000001	— 1,29224	0,60980
$\frac{6}{8}$ . . .	0,35000	0,60000	1,000000	— 1,36800	0,51200
$\frac{7}{8}$ . . .	0,17639	0,65850	0,999995	— 1,40442	0,42624
$\frac{8}{8}$ . . .	0,00000	0,70711	1,000002	— 1,41421	0,35355
$\frac{9}{8}$ . . .	— 0,17647	0,74741	1,000000	— 1,40719	0,29324
$\frac{10}{8}$ . .	— 0,35139	0,78087	1,000005	— 1,39033	0,24378
$\frac{11}{8}$ . .	— 0,52384	0,80874	1,000008	— 1,36830	0,20348
$\frac{12}{8}$ . .	— 0,69338	0,83205	0,999996	— 1,34408	0,17068
$\frac{13}{8}$	— 0,85985	0,85166	0,999998	— 1,31952	0,14396
$\frac{14}{8}$	— 1,02329	0,86824	0,999995	— 1,29569	0,12213
$\frac{15}{8}$	— 1,18382	0,88235	0,999998	— 1,27315	0,10421
$\frac{16}{8}$	— 1,34164	0,89443	1,000009	— 1,25220	0,08944
$\frac{9}{4}$	— 1,64994	0,91381	0,999996	— 1,21527	0,06699
$\frac{10}{4}$	— 1,94980	0,92848	0,999998	— 1,18461	0,05123
$\frac{11}{4}$	— 2,24268	0,93979	0,999993	— 1,15930	0,03991
$\frac{12}{4}$	— 2,52982	0,94868	1,000003	— 1,13842	0,03162
$\frac{13}{4}$	— 2,81220	0,95578	1,000011	— 1,12110	0,02543
$\frac{14}{4}$	— 3,09061	0,96152	1,000007	— 1,10666	0,02073
$\frac{15}{4}$	— 3,36572	0,96624	0,999991	— 1,09453	0,01711
$\frac{16}{4}$	— 3,63803	0,97014	0,999989	— 1,08428	0,01427
$\frac{9}{2}$	— 4,17591	0,97619	1,000003	— 1,06807	0,01021
$\frac{10}{2}$	— 4,70679	0,98058	1,000013	— 1,05601	0,00754
$\frac{11}{2}$ . . .	— 5,23240	0,98387	1,000025	— 1,04684	0,00572
$\frac{12}{2}$ . . .	— 5,75397	0,98639	1,000012	— 1,03971	0,00444
$\frac{13}{2}$ . . .	— 6,27236	0,98837	0,999975	— 1,03408	0,00352
$\frac{14}{2}$ . . .	— 6,78823	0,98997	1,000013	— 1,02955	0,00283
$\frac{15}{2}$ . . .	— 7,30202	0,99122	0,999986	— 1,02585	0.00231
$\frac{16}{2}$ . . .	— 7,81419	0,99228	0,999989	— 1,02281	0,00191
9 . . .	— 8,83450	0,99388	0,999963	— 1,01812	0,00135
10 . . .	— 9,85087	0,99504	0,999955	— 1,01474	0,00099
11 . . .	— 10,86429	0,99589	1,000020	1,01222	0,00074
12 . . .	— 11,87550	0,99655	1,000035	— 1,01029	0,00057
13 . . .	— 12,88501	0,99705	1,000016	— 1,00878	0,00045
14 . . .	— 13,89317	0,99746	1,000019	— 1,00758	0,00036
15 . . .	— 14,90026	0,99779	1,000074	— 1,00662	0,00029
16 . . .	— 15,90646	0,99805	1,000041	— 1,00582	0,00024

U_1 et U_2 étant les valeurs relatives à h_1 et h_2 et k « l'indice » de la méthode. On a été conduit à adopter $k = 2$ pour (A) et (B) et $k = 3$ pour (C) et (D).

Pour le choix des intervalles, la disposition pratique des calculs et l'étude du processus d'extrapolation, nous renvoyons le lecteur à l'article [4] signalé dans la bibliographie.

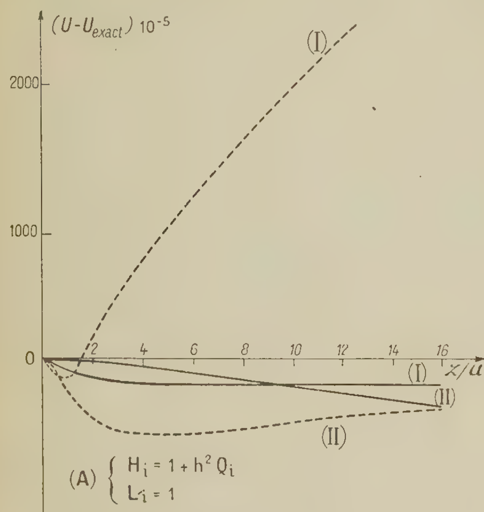


Fig. 1.

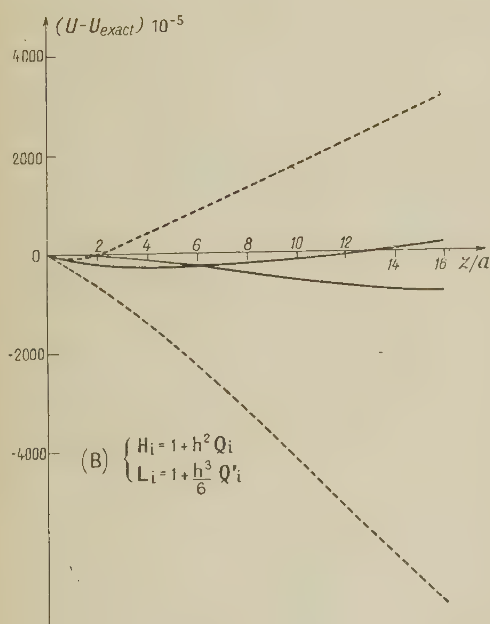


Fig. 2.

Les figures 1, 2, 3 et 4 montrent les erreurs résultant de l'application des formules (A), (B), (C) et (D) respectivement. Nous avons figuré en pointillé les résultats relatifs à l'intervalle h_1 et en traits pleins ceux obtenus après extrapolation. On constate que cette dernière permet de réduire l'erreur au 1/5e environ de sa valeur. Ce résultat permet, en particulier, d'apprécier l'erreur commise dans la détermination des trajectoires.

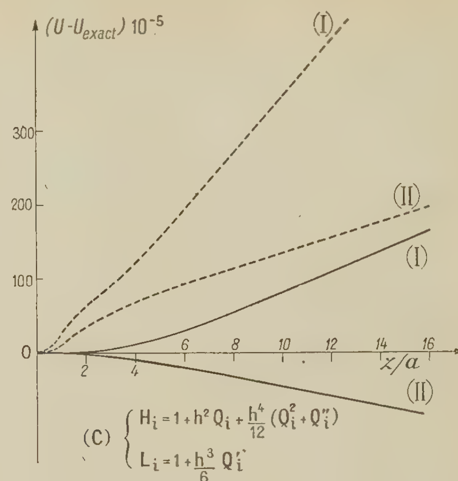


Fig. 3.

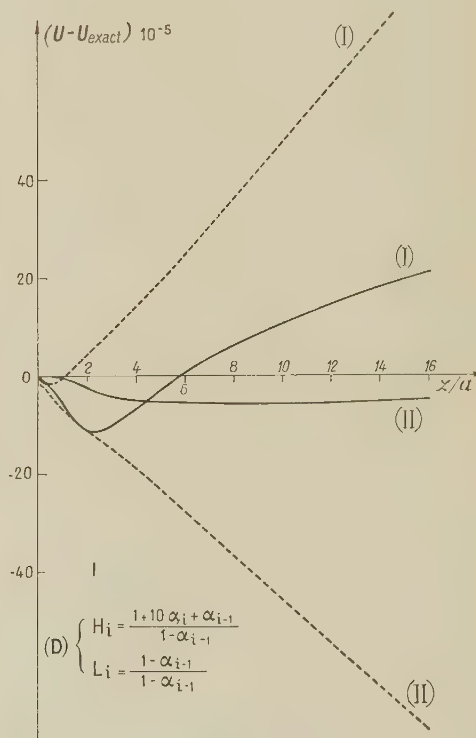


Fig. 4.

4. Conclusion.

— La figure 5 montre les erreurs commises après extrapolation avec les différentes formules utilisées. Il nous paraît résulter de l'examen de ces courbes que les expressions (A) et (D) sont particulièrement adaptées au calcul numérique des trajectoires.

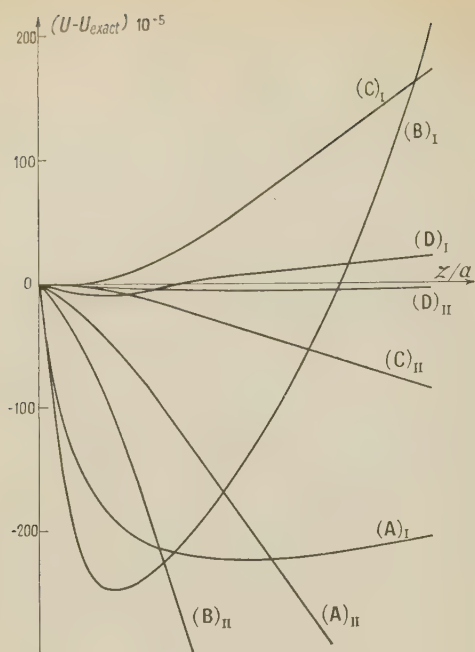


Fig. 5.

La première dont les coefficients sont très simples permet une détermination rapide, mais peu précise. Dans le cas envisagé, nous avons obtenu après extrapolation une erreur voisine de 10^{-2}.

La seconde dont les coefficients ne sont pas très compliqués puisqu'ils ne font intervenir que le terme

$$\alpha = \frac{h^2}{12} Q$$

permet d'obtenir, par contre, une excellente précision. C'est ainsi que dans l'exemple étudié, l'erreur n'atteint pas 10^{-4}, alors que la lentille test est un cas particulièrement défavorable. On sait, en effet, que k^2 correspond à une lentille très convergente. De plus, à grande distance, le champ devrait décroître comme celui d'un dipôle magnétique, c'est-à-dire comme z^{-3} et non comme z^{-2}. La fonction Q étant proportionnelle au carré du champ, α serait alors beaucoup plus vite négligeable.

Cette étude nous a été suggérée par M. E. Durand, Professeur à la Faculté des Sciences de Toulouse. Nous lui exprimons notre vive reconnaissance pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail.

Manuscrit reçu le 24 avril 1953.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Zworykin, Morton, Ramberg, Hillier et Vance. — Electron Optics and the Electron microscope, Wiley, New-York, 1948, p. 556.

[2] Durand E. — Détermination d'une trajectoire électronique par intégrations successives. *C. R. Acad. Sc.*, 1953, **236**, 364.

[3] Durand E. — Détermination d'une trajectoire électronique par dérivations successives. *C. R. Acad. Sc.*, 1953, **236**, 471.

[4] Durand E. — Le calcul numérique des trajectoires électroniques. 78e Congrès National des Sociétés Savantes, avril 1953.

[5] Laudet M. — Potentiel et champ d'une lentille électrostatique cylindrique à trois fentes. *Cahiers de Physique*, n° 41, janvier 1953.

[6] Laudet M. — Calcul numérique d'une lentille électrostatique à trois électrodes. 78e Congrès National des Sociétés Savantes, avril 1953.

LES FORCES DE POLARISABILITÉ DANS LES CRISTAUX

Par A. HERPIN,
Service de Physique mathématique,
Centre d'Études nucléaires de Saclay.

Sommaire. — Dans ce travail, on cherche à mettre en évidence l'influence de la polarisabilité des ions sur l'évaluation des forces interioniques dans un cristal ionique. Le champ cristallin polarise les ions qui peuvent ainsi agir sur les ions voisins. Il en résulte une force interionique couplant les ions trois par trois. On montre qu'à l'approximation dipolaire une telle force ne peut se manifester, dans un réseau centré, que pour des vibrations très générales du solide; à l'approximation quadrupolaire, elle contribue à l'énergie de déformation, donc aux coefficients élastiques statiques. Un calcul numérique, fait dans ce cas, montre que ces forces interprètent bien ces écarts aux relations de Cauchy.

1. **Introduction.** — Dès la création de la théorie de l'élasticité, Cauchy [1] a cherché à rattacher l'élasticité macroscopique aux propriétés atomiques de la matière, en développant la théorie dite « à coefficients raréfiés ». Les hypothèses de base sont les suivantes :

a. Les forces interatomiques sont des forces s'exerçant par paires d'atomes, et dérivant d'un potentiel qui ne dépend que de la distance des deux atomes [1];

b. Les atomes se déplacent, au cours de la déformation, comme s'ils appartenaient à un continuum.

On peut alors montrer que les coefficients d'élasticité doivent être liés par des relations supplémentaires appelées *relations de Cauchy*. Or l'expérience dément cette conclusion. Dans le cas des métaux, il n'y a pas trace des relations de Cauchy, alors que dans le cas des cristaux ioniques les écarts sont de quelques pour-cent, comme le montre le tableau I. Ce sont ces écarts que nous allons chercher à expliquer.

TABLEAU I.

	c_{12}.	c_{44}.
Na Cl	1,37	1,28
K Cl	0,81	0,79
Na Br	1,31	1,33
K Br	0,58	0,62
Cu	12,3	7,52
Ag	8,97	4,36
Al	6,22	2,84
$Na(ClO_4)$	2,1	1,20

Poisson [4] tenta de se débarrasser des relations de Cauchy en introduisant des molécules polyédriques pour lesquelles les forces ne dérivaient plus d'un potentiel central, et il retrouvait ainsi des coefficients d'élasticité indépendants. Cependant la théorie moléculaire de la matière rendait fort difficile l'interprétation physique des résultats de Poisson, puisque les ions normaux sont formés d'un noyau entouré par une atmosphère électronique à symétrie sphérique ainsi que le montre la détermination des densités électroniques au moyen des rayons X [3].

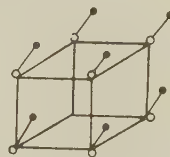


Fig. 1.

C'est Voigt [5] et Max Born [2] qui ont apporté une solution au moins partielle à ce problème en introduisant les *réseaux avec base*. Ceux-ci sont formés de plusieurs réseaux simples, chacun étant peuplé par des ions semblables ou différents, mais non congruents. La figure 1 représente un tel réseau. Dans une déformation linéaire, chaque réseau simple se déforme comme s'il appartenait à un continuum, alors qu'un vecteur joignant deux ions non congruents se déforme d'une autre manière. L'hypothèse *b* n'étant plus satisfaite, il n'y a plus de relations de Cauchy. Cependant, on peut montrer [2], [6] que lorsque chaque ion d'un réseau avec base est un centre de symétrie [2], l'ensemble du réseau se déforme comme s'il appartenait à un continuum. Le tableau I montre d'ailleurs que, dans ce cas, l'écart aux relations de Cauchy est plus faible. Ces

[1] Par la suite, nous donnerons à ces forces le nom de *forces de Born*, car elles sont à la base de sa théorie des solides [2].

[2] Nous appellerons de tels réseaux des *réseaux c*.

écarts ne peuvent être interprétés qu'en ajoutant une hypothèse physique supplémentaire, *la déformabilité des ions dans le champ cristallin*, déformabilité qui est liée à la polarisabilité de l'ion.

2. **Classification des forces interioniques.** — Dans le calcul des énergies de cohésion, de même que dans les calculs des spectres de vibration des cristaux, on utilise habituellement [7] trois types de forces de Born.

a. Forces coulombiennes. — Ce sont les forces attractives ou répulsives provenant des interactions électrostatiques classiques entre les ions. Ceux-ci étant à symétrie sphérique, ces forces dérivent du potentiel

$$\Phi_{ab}^{(e)} = \frac{e^2 z_a z_b}{r_{ab}}, \qquad (1)$$

z_a et z_b étant les valences des ions a et b à la distance r_{ab}.

b. Forces répulsives. — Lorsque les atmosphères électroniques se recouvrent partiellement, il en résulte une force de répulsion entre les ions dont le calcul rigoureux est très compliqué : il faut tenir compte de la force de répulsion entre les électrons et des forces d'échange. Une évaluation grossière de L. Pauling [8], d'ailleurs confirmée par des calculs plus élaborés de R. Landshoff [9] et Hylleras [10] montre que ces forces sont assez bien représentées par un potentiel exponentiel :

$$\Phi_{ab}^{(r)} = b_{ab} \exp\left[-\frac{r_{ab}}{\rho_{ab}}\right], \qquad (2)$$

b_{ab} et ρ_{ab} étant deux constantes caractéristiques des ions (a) et (b). La valeur de ρ, de l'ordre de 0,3 Å, implique que ces forces ne s'exercent qu'entre plus proches voisins.

c. Forces de Van der Waals. — Ce sont des forces attractives dont l'origine est déjà la polarisabilité des ions, comme l'a montré F. London [11]. Nous les retrouverons plus loin et nous verrons que l'on peut les classer en forces dipôle-dipôle (décroissance en r^{-6}), forces dipôle-quadrupôle (décroissance en r^{-8}), forces quadrupôle-quadrupôle (décroissance en r^{-10}), ainsi que l'a fait Margenau [12]

$$\Phi_{ab}^{(w)} = C_{ab} r_{ab}^{-6} + d_{ab} r_{ab}^{-8} + d'_{ab} r_{ab}^{-10}. \qquad (3)$$

A ces forces, maintenant classiques, mais incapables d'expliquer l'ensemble des phénomènes, il est nécessaire d'ajouter d'autres forces.

d. Forces de polarisation. — Dans le cristal, chaque ion se trouve placé dans le champ cristallin produit par tous les autres. Lorsque les ions sont déplacés de leur position d'équilibre, ce champ est modifié, entraînant une polarisation des ions. Cette polarisation produit un champ qui agit sur les ions d'une manière directe, puisque ceux-ci sont chargés. Le champ cristallin intervenant d'une manière directe, la force résultante n'est plus une force de Born qui implique une action par paires. Cette force de polarisation est différente de la force de Van der Waals, qui a été calculée pour des atomes neutres, l'interaction se faisant par l'intermédiaire des dipôles induits, et appliquée brutalement aux cristaux ioniques [13].

3. **Opérateur d'interaction entre deux ions.** — Considérons un cristal formé d'ions $a, b, c, \ldots$. L'ion est formé d'un noyau de charge eZ_a, entouré de N_a électrons; sa valence est

$$z_a = Z_a - N_a. \qquad (4)$$

L'énergie potentielle d'interaction peut s'écrire avec des notations évidentes :

$$U = \frac{1}{2} \sum_{a,b}' U_{ab}. \qquad (5)$$

$$U_{ab} = \frac{Z_a Z_b e^2}{r_{ab}} - e^2 Z_a \sum_{k=1}^{N_b} \frac{1}{r_{ka}} - e^2 Z_b \sum_{j=1}^{N_a} \frac{1}{r_{jb}} + e^2 \sum_{k=1}^{N_b} \sum_{j=1}^{N_a} \frac{1}{r_{jk}}. \qquad (6)$$

Nous allons maintenant développer cette expression en fonction des puissances de ρ_j et ρ_k, distances des électrons j et k aux noyaux A et B

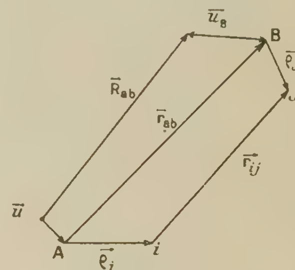


Fig. 2.

(*fig.* 2). On obtient, en regroupant convenablement les termes le potentiel d'interaction entre les deux ions.

$$\begin{aligned} G_{ab} = {} & \frac{z_a z_b e^2}{r_{ab}} + \frac{z_a e^2}{r_{ab}^3} \mathbf{P}_b \mathbf{r}_{ab} - \frac{z_b e^2}{r_{ab}^3} \mathbf{P}_a \mathbf{r}_{ab} \\ & - \frac{e^2}{r_{ab}^5} [3(\mathbf{P}_a \mathbf{r}_{ab})(\mathbf{P}_b \mathbf{r}_{ab}) - r_{ab}^2 (\mathbf{P}_a \mathbf{P}_b)] \\ & - z_a \frac{e^2}{r_{ab}^5} [\mathbf{M}_b] \cdot (\mathbf{r}_{ab} \times \mathbf{r}_{ab}) \\ & - z_b \frac{e^2}{r_{ab}^5} [\mathbf{M}_a] \cdot (\mathbf{r}_{ab} \times \mathbf{r}_{ab}) \end{aligned} \qquad (7)$$

en posant

$$\mathbf{P}_a = \sum_{j=1}^{N_a} \rho_j, \tag{8}$$

$$[\mathbf{M}]_{\alpha\beta} = \sum_{j=1}^{N_a} \left(\frac{3}{2} \rho_\alpha^j \rho_\beta^j - \frac{1}{2} \delta_{\alpha\beta} \rho^{j2} \right). \tag{8'}$$

Précisons que r_{ab} représente la distance entre les positions instantanées des ions a et b.

4. Forme générale de l'énergie d'interaction. — On part des fonctions d'onde des ions libres calculées par la méthode du champ self-consistent, et l'on cherche à évaluer les différentes perturbations apportées par la présence des autres ions. D'une manière générale, l'énergie d'interaction est donnée par

$$U = \langle o \mid U \mid o \rangle + \sum_\lambda \frac{|\langle o \mid U \mid \lambda \rangle|^2}{E_0 - E_\lambda} \tag{9}$$

en désignant par o l'état fondamental et par λ les états excités. Le premier terme est calculable d'une manière rigoureuse et l'a été par R. Landshoff [9] et Hylleras [10] dans le cas de ClNa et LiH.

Ils aboutissent à des forces de Born du type

$$\Phi_{ba}^{(B)} = \frac{z_a z_b e^2}{r_{ab}} + F_{ab}(r_{ab}), \tag{10}$$

le second terme étant assez bien représenté par une expression semblable à (2).

Pour le calcul de l'approximation suivante, nous supposerons tout d'abord que la fonction d'onde du cristal peut se mettre sous la forme

$$\Psi^{(\lambda_a, \lambda_b, \dots)} = \Phi_a^{(\lambda_a)} \Phi_b^{(\lambda_b)} = \dots \tag{11}$$

Remarquons que nous avons le droit d'utiliser à l'approximation zéro une telle fonction d'onde qui traduit l'indépendance des différents ions, les interactions n'étant que des perturbations que nous devons calculer. $\Phi_a^{(\lambda_a)}$ représente un état excité de l'ion a, le fondamental étant $\Phi_a^{(0)}$.

Les termes les plus importants à considérer seront ceux qui ne font intervenir que les premiers états excités du cristal, dans lesquels un seul ion se trouve dans un état excité, les autres étant dans leur état fondamental. On obtient ainsi :

$$\langle o \mid U \mid \lambda \rangle = \sum_a \left\langle o \left| \sum_b G_{ab} \right| \lambda_a \right\rangle, \tag{12}$$

soit, en utilisant (7) :

$$\begin{aligned} \langle o \mid U \mid \lambda \rangle = & -e^2 \sum_a \mathop{\mathrm{S}}_{\alpha} \langle o \mid \mathbf{P}_a^\alpha \mid \lambda_a \rangle \sum_b \frac{\mathbf{r}_{ab}^\alpha}{r_{ab}^3} z_b \\ & -e^2 \sum_a \mathop{\mathrm{S}}_{\alpha,\beta} \langle o \mid \mathbf{M}_a^{\alpha\beta} \mid \lambda_a \rangle \sum_b \frac{\mathbf{r}_{ab}^\alpha \mathbf{r}_{ab}^\beta}{r_{ab}^5} z_b. \end{aligned} \tag{13}$$

Remarquons dès maintenant que nous sommes à un ordre d'approximation moins élevé que London dans sa théorie des forces moléculaires. En effet, dans le cas d'atomes neutres, tous les termes que nous venons d'écrire étaient nuls, et il faut prendre en charge la seconde ligne de (7), qui nécessite la considération d'états excités du cristal dans lesquels deux ions sont dans un état excité. On obtient :

$$\begin{aligned} \langle o, o \mid U \mid \lambda_a, \lambda_b \rangle & \\ = & -\frac{3e^2}{r_{ab}^5} \mathop{\mathrm{S}}_{\alpha\beta} \mathbf{r}_{ab}^\alpha \mathbf{r}_{ab}^\beta \langle o \mid \mathbf{P}_a^\alpha \mid \lambda_a \rangle \langle o \mid \mathbf{P}_b^\beta, \lambda_b \rangle \\ & + \frac{e^2}{r_{ab}^3} \mathop{\mathrm{S}}_{\alpha} \langle o \mid \mathbf{P}_a^\alpha \mid \lambda_a \rangle \langle o \mid \mathbf{P}_b^\beta \mid \lambda_b \rangle. \end{aligned} \tag{14}$$

Cette expression diffère profondément de (13) en ce que nous ne voyons figurer que deux ions a et b, sans aucune sommation, ce qui conduira à un couplage par paires, alors que la sommation sur b qui figure dans (13) introduira le couplage plus général trois par trois. D'autre part, on voit figurer dans (14) le produit des polarisations, ce qui laisse à penser que l'approximation dipolaire de la théorie de London doit correspondre à l'approximation quadrupolaire de la théorie que nous développons.

5. Couplage dipolaire. — Prenons tout d'abord en compte les transitions $o \to \lambda_a$ auxquelles correspondent des éléments de matrice du dipôle $\mathbf{P}_a$ non nuls. On obtient alors, en négligeant les termes quadrupolaires :

$$\Phi^{(D)} = e^4 \sum_a \sum_{b,c} z_b z_c \mathop{\mathrm{S}}_{\alpha,\beta} \sum_{\lambda_a} \frac{\langle o \mid \mathbf{P}_a^\alpha \mid \lambda_a \rangle \langle o \mid \mathbf{P}_a^\beta \mid \lambda_a \rangle^*}{E_0 - E_{\lambda_a}} \frac{\mathbf{r}_{ab}^\alpha \mathbf{r}_{ac}^\beta}{r_{ab}^3 r_{ac}^3}. \tag{15}$$

Les ions étant à symétrie sphérique, tous les états sont dégénérés et nous devons prendre la moyenne sur tous les états dégénérés; en d'autres termes, chaque état excité est défini par un nombre quantique magnétique μ_a et par d'autres nombres quantiques symbolisés par ν_a. L'énergie ne dépendant que de ν_a, nous devons prendre la moyenne pour toutes les valeurs de μ_a. En tenant compte de la symétrie sphérique :

$$\overline{\langle o \mid \mathbf{P}_a^\alpha \mid \lambda_a \rangle \langle o \mid \mathbf{P}_a^\beta \mid \lambda_a \rangle^*} = \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} |\langle o \mid \mathbf{P}_a \mid \nu_a \rangle|^2, \tag{16}$$

d'où finalement

$$\Phi^{(D)} = \sum_a \frac{e^4}{3} \sum_{\nu_a} \frac{|\langle o \mid \mathbf{P}_a \mid \nu_a \rangle|^2}{E_{\nu_a} - E_0} \sum_{b,c} z_b z_c \frac{\mathbf{r}_{ab} \mathbf{r}_{ac}}{r_{ab}^3 r_{ac}^3}. \tag{17}$$

Il est difficile de calculer E_{ν_a} et $\langle o \mid \mathbf{P}_a \mid \nu_a \rangle$, ce qui nécessiterait la connaissance des fonctions d'onde des états excités, aussi introduisons-nous une grandeur expérimentale, la polarisabilité des ions dont l'expression est [14] :

$$\alpha_a = -2e^2 \sum_{\nu_a} \frac{|\langle o \mid \mathbf{P}_a \mid \nu_a \rangle|^2}{E_{\nu_a} - E_0}, \tag{18}$$

ce qui donne pour le potentiel cristallin

$$\Phi^{(D)} = -\frac{2e^2}{3}\sum_{a}\alpha_a \sum_{b,c} z_b z_c \frac{\mathbf{r}_{ab}\mathbf{r}_{ac}}{r_{ab}^3 r_{ac}^3}. \tag{19}$$

6. **Potentiel élastique dipolaire.** — Dans la formule (19), $\mathbf{r}_{ab}$ et $\mathbf{r}_{ac}$ sont les distances entre les positions instantanées des ions. Désignons par $\mathbf{u}_{ab}$ leurs déplacements relatifs hors de leurs positions d'équilibre :

$$\mathbf{r}_{ab} = \mathbf{R}_{ab} + \mathbf{u}_b - \mathbf{u}_a = \mathbf{R}_{ab} + \mathbf{u}_{ab}. \tag{20}$$

On peut mettre le potentiel cristallin sous la forme

$$\left.\begin{aligned}
\Phi^{(D)} &= \Phi_0^{(D)} + \Phi_1^{(D)} + \Phi_2^{(D)},\\
\Phi_0^{(D)} &= \sum_{a,b,c} e^2\alpha_a z_b z_c \frac{\mathbf{R}_{ab}\mathbf{R}_{ac}}{R_{ab}^3 R_{ac}^3},\\
\Phi_1^{(D)} &= \sum_{a,b,c} e^2\alpha_a \frac{z_b z_c}{R_{ab}^3 R_{ac}^3}\left\{\mathbf{R}_{ab}\mathbf{u}_{ac} + \mathbf{R}_{ac}\mathbf{u}_{ab} - 3\mathbf{R}_{ab}\mathbf{R}_{ac}\left(\frac{\mathbf{R}_{ab}\mathbf{u}_{ab}}{R_{ab}^2} + \frac{\mathbf{R}_{ac}\mathbf{u}_{ac}}{R_{ac}^2}\right)\right\},\\
\Phi_2^{(D)} &= \sum_{a,b,c} e^2\alpha_a \frac{z_b z_c}{R_{ab}^3 R_{ac}^3}\left\{-3\frac{(\mathbf{R}_{ab}\mathbf{u}_{ab})(\mathbf{R}_{ac}\mathbf{u}_{ab})}{R_{ab}^2} - 3\frac{(\mathbf{R}_{ac}\mathbf{u}_{ac})(\mathbf{R}_{ab}\mathbf{u}_{ac})}{R_{ac}^2} - \frac{3}{2}(\mathbf{R}_{ab}\mathbf{R}_{ac})\left(\frac{\mathbf{u}_{ab}^2}{R_{ab}^2} + \frac{\mathbf{u}_{ac}^2}{R_{ac}^2}\right)\right.\\
&\quad + \frac{15}{2}(\mathbf{R}_{ab}\mathbf{R}_{ac})\left[\frac{(\mathbf{R}_{ab}\mathbf{u}_{ab})^2}{R_{ab}^4} + \frac{(\mathbf{R}_{ac}\mathbf{u}_{ac})^2}{R_{ac}^4}\right] + (\mathbf{u}_{ab}\mathbf{u}_{ac}) + 9\frac{\mathbf{R}_{ab}\mathbf{R}_{ac}}{R_{ab}^2 R_{ac}^2}(\mathbf{R}_{ab}\mathbf{u}_{ab})(\mathbf{R}_{ac}\mathbf{u}_{ac})\\
&\quad \left. - 3\frac{(\mathbf{R}_{ab}\mathbf{u}_{ac})(\mathbf{R}_{ab}\mathbf{u}_{ab})}{R_{ab}^2} - 3\frac{(\mathbf{R}_{ac}\mathbf{u}_{ab})(\mathbf{R}_{ac}\mathbf{u}_{ac})}{R_{ac}^2}\right\}.
\end{aligned}\right\} \tag{21}$$

$\Phi_0^{(D)}$ est la contribution des forces de déformation à l'énergie potentielle du cristal. Il est facile de voir que, si chaque ion est un centre de symétrie du cristal (réseau C) $\Phi_0^{(D)}$ est nul, ainsi que $\Phi_1^{(D)}$, et il ne reste plus, dans $\Phi_2^{(D)}$ que les termes des deux dernières lignes qui correspondent à un couplage dissymétrique faisant intervenir les ions trois par trois. Nous reviendrons plus tard sur la discussion de ces termes.

Les forces de polarisabilité, réduites au cas dipolaire, n'apportent pas de contribution à l'énergie d'un réseau C.

De plus, dans une déformation linéaire, chaque atome d'un réseau C reste un centre de symétrie, et $\Phi_2^{(D)}$ est nul dans ce cas. Il en résulte que *les forces de polarisabilité dipolaires ne jouent pas sur les coefficients élastiques statiques.*

Nous n'aurons donc à faire intervenir la polarisabilité dipolaire que dans deux cas :

a. Pour des réseaux plus généraux que les réseaux C, tels ceux de la fluorine ou de la blende;

b. Dans le calcul des vibrations de tous les types de réseaux. On doit en particulier en tenir compte dans l'évaluation des coefficients élastiques dynamiques tels qu'ils ont été définis par M. J. Laval [6].

7. **Couplage quadrupolaire.** — Nous allons maintenant faire intervenir les transitions $o \to \lambda'_a$ dans lesquelles le moment quadrupolaire a des éléments de matrice non nuls. Elles nous donnent

$$\Phi^{(Q)} = \sum_{a}\ \mathop{\mathrm{S}}_{\alpha,\beta,\varepsilon,\gamma} e^4 \sum_{\lambda'_a} \frac{\langle o \,|\, \mathbf{M}_a^{\alpha\beta} \,|\, \lambda'_a\rangle\langle \lambda'_a \,|\, \mathbf{M}_a^{\gamma\varepsilon} \,|\, o\rangle}{E_0 - E_{\lambda_a}}$$
$$\times \sum_{b,c} z_b z_c \times C_3^{\alpha,\beta}(a,b)\, C_3^{\gamma,\varepsilon}(a,c), \tag{22}$$

$$C_3^{\alpha,\beta}(a,b) = (\mathbf{r}_{ab}^{\alpha}\mathbf{r}_{ab}^{\beta})\, r_{ab}^{-5}. \tag{23}$$

De même que dans les transitions dipolaires, nous devons prendre les valeurs moyennes sur tous les états dégénérés. On obtient ainsi :

$$\Phi^{(Q)} = \sum_{a} e^4 \sum_{\nu'_a} \frac{|\langle o \,|\, Q_a^2 \,|\, \nu'_a\rangle|^2}{E_{\nu'_a} - E_0}$$
$$\times \sum_{b,c} z_b z_c \left\{ \frac{1}{5} C_3^{\alpha\alpha}(a,b)\, C_3^{\alpha\alpha}(a,c) + \frac{3}{20} C_3^{\alpha\beta}(a,b)\, C_3^{\alpha\beta}(a,c) - \frac{1}{10} C_3^{\alpha\alpha}(a,b)\, C_3^{\beta\beta}(a,c) \right\}. \tag{24}$$

Pour obtenir l'énergie potentielle et l'énergie élastique, il ne reste plus qu'à développer $\Phi^{(Q)}$ suivant les puissances des déplacements relatifs. Le résultat est le suivant :

$$\Phi^{(Q)} = \Phi_0^{(Q)} + \Phi_1^{(Q)} + \Phi_2^{(Q)}, \tag{25}$$

$$\Phi_0^{(Q)} = \sum_{a} e^4 \sum_{\nu'_a} \frac{|\langle o \,|\, Q_a^2 \,|\, \nu'_a\rangle|^2}{E_0 - E_{\nu'_a}} \sum_{bc} z_b z_c \left\{ \frac{3}{20}\frac{(\mathbf{R}_{ab}\mathbf{R}_{ac})^2}{R_{ab}^5 R_{ac}^5} - \frac{1}{10}\frac{1}{R_{ab}^3 R_{ac}^3} + \frac{3}{20}\mathop{\mathrm{S}}_{\alpha}\frac{(\mathbf{R}_{ab}^{\alpha}\mathbf{R}_{ac}^{\alpha})^2}{R_{ab}^5 R_{ac}^5} \right\}, \tag{25a}$$

$$\Phi_1^{(Q)}=\sum_a e^4 \sum_{\nu'_a} \frac{|\langle 0 \,|\, Q_a^2 \,|\, \nu'_a \rangle|^2}{E_0-E_{\nu'_a}} \sum_{b,c} z_b z_c \frac{1}{R_{ab}^3 R_{ac}^3}$$

$$\times \left\{ \frac{3}{10}\left(\frac{\mathbf{R}_{ab}\mathbf{u}_{ab}}{R_{ab}^2}+\frac{\mathbf{R}_{ac}\mathbf{u}_{ac}}{R_{ac}^2}\right)+\frac{3}{10}\frac{\mathbf{R}_{ab}\mathbf{R}_{ac}}{R_{ab}^2 R_{ac}^2}(\mathbf{R}_{ac}\mathbf{u}_{ab}+\mathbf{R}_{ab}\mathbf{u}_{ac})-\frac{3}{4}\frac{(\mathbf{R}_{ab}\mathbf{R}_{ac})^2}{R_{ab}^2 R_{ac}^2}\left(\frac{\mathbf{R}_{ab}\mathbf{u}_{ab}}{R_{ab}^2}+\frac{\mathbf{R}_{ac}\mathbf{u}_{ac}}{R_{ac}^2}\right)\right.$$

$$\left. +\frac{3}{10}\mathop{\mathrm{S}}_{\alpha}\frac{\mathbf{R}_{ab}^{\alpha}\mathbf{R}_{ac}^{\alpha}}{R_{ab}^2 R_{ac}^2}(\mathbf{R}_{ac}^{\alpha}\mathbf{u}_{ab}^{\alpha}+\mathbf{R}_{ab}^{\alpha}\mathbf{u}_{ac}^{\alpha})-\frac{3}{4}\mathop{\mathrm{S}}_{\alpha}\frac{(\mathbf{R}_{ab}^{\alpha}\mathbf{R}_{ac}^{\alpha})^2}{R_{ab}^2 R_{ac}^2}\left(\frac{\mathbf{R}_{ab}\mathbf{u}_{ab}}{R_{ab}^2}+\frac{\mathbf{R}_{ac}\mathbf{u}_{ac}}{R_{ac}^2}\right)\right\}, \qquad (25b)$$

$$\Phi_2^{(Q)}=\sum_a e^2 \sum_{\nu'} \frac{|\langle 0 \,|\, Q_a^2 \,|\, \nu'_a \rangle|^2}{E_0-E_{\nu'_a}} \sum_{b,c} \frac{e^2 z_b z_c}{R_{ab}^3 R_{ac}^3}$$

$$\times \Bigg[\left\{ \frac{3}{20}\left[1-\frac{5}{2}\frac{(\mathbf{R}_{ab}\mathbf{R}_{ac})^2}{R_{ab}^2 R_{ac}^2}-\frac{5}{2}\mathop{\mathrm{S}}_{\alpha}\frac{(\mathbf{R}_{ab}^{\alpha}\mathbf{R}_{ac}^{\alpha})^2}{R_{ab}^2 R_{ac}^2}\right]\left[\frac{\mathbf{u}_{ab}^2}{R_{ab}^2}+\frac{\mathbf{u}_{ac}^2}{R_{ac}^2}\right]\right.$$

$$-\frac{3}{4}\left[1-\frac{7}{2}\frac{(\mathbf{R}_{ab}\mathbf{R}_{ac})^2}{R_{ab}^2 R_{ac}^2}-\frac{7}{2}\mathop{\mathrm{S}}_{\alpha}\frac{(\mathbf{R}_{ab}^{\alpha}\mathbf{R}_{ac}^{\alpha})^2}{R_{ab}^2 R_{ac}^2}\right]\left[\left(\frac{\mathbf{R}_{ab}\mathbf{u}_{ab}}{R_{ab}^2}\right)^2+\left(\frac{\mathbf{R}_{ab}\mathbf{u}_{ac}}{R_{ac}^2}\right)^2\right]$$

$$+\frac{3}{20}\left[\left(\frac{\mathbf{R}_{ac}\mathbf{u}_{ab}}{R_{ab}R_{ac}}\right)^2+\mathop{\mathrm{S}}_{\alpha}\left(\frac{\mathbf{R}_{ac}^{\alpha}\mathbf{u}_{ab}^{\alpha}}{R_{ab}R_{ac}}\right)^2+\left(\frac{\mathbf{R}_{ab}\mathbf{u}_{ac}}{R_{ab}R_{ac}}\right)^2+\mathop{\mathrm{S}}_{\alpha}\left(\frac{\mathbf{R}_{ab}^{\alpha}\mathbf{u}_{ac}^{\alpha}}{R_{ab}^{\alpha}R_{ac}^{\alpha}}\right)^2\right]$$

$$-\frac{3}{2}\frac{\mathbf{R}_{ab}\mathbf{R}_{ac}}{R_{ab}R_{ac}}\left[\frac{(\mathbf{R}_{ab}\mathbf{u}_{ab})(\mathbf{R}_{ac}\mathbf{u}_{ab})}{R_{ab}^3 R_{ac}}+\frac{(\mathbf{R}_{ac}\mathbf{u}_{ac})(\mathbf{R}_{ab}\mathbf{u}_{ac})}{R_{ac}^3 R_{ab}}\right]$$

$$\left.-\frac{3}{2}\mathop{\mathrm{S}}_{\alpha}\frac{\mathbf{R}_{ab}^{\alpha}\mathbf{R}_{ac}^{\alpha}}{R_{ab}R_{ac}}\left[\frac{(\mathbf{R}_{ab}\mathbf{R}_{ab})(\mathbf{R}_{ac}^{\alpha}\mathbf{u}_{ab}^{\alpha})}{R_{ab}^3 R_{ac}}+\frac{(\mathbf{R}_{ac}\mathbf{u}_{ac})(\mathbf{R}_{ab}^{\alpha}\mathbf{u}_{ac}^{\alpha})}{R_{ac}^3 R_{ab}}\right]\right\}$$

$$+\left\{ \frac{3}{10}\frac{(\mathbf{R}_{ab}\mathbf{R}_{ac})(\mathbf{u}_{ab}\mathbf{u}_{ac})}{R_{ab}^2 R_{ac}^2}+\frac{3}{10}\frac{(\mathbf{R}_{ac}\mathbf{u}_{ab})(\mathbf{R}_{ab}\mathbf{u}_{ac})}{R_{ab}^2 R_{ac}^2}\right.$$

$$-\frac{9}{10}\left[1-\frac{25}{6}\frac{(\mathbf{R}_{ab}\mathbf{R}_{ac})^2}{R_{ab}^2 R_{ac}^2}-\frac{25}{6}\mathop{\mathrm{S}}_{\alpha}\frac{(\mathbf{R}_{ab}^{\alpha}\mathbf{R}_{ac}^{\alpha})^2}{R_{ab}^2 R_{ac}^2}\right]\frac{(\mathbf{R}_{ab}\mathbf{u}_{ab})(\mathbf{R}_{ac}\mathbf{u}_{ac})}{R_{ab}^2 R_{ac}^2}$$

$$-\frac{3}{2}\frac{\mathbf{R}_{ab}\mathbf{R}_{ac}}{R_{ab}R_{ac}}\left[\frac{(\mathbf{R}_{ab}\mathbf{u}_{ab})(\mathbf{R}_{ab}\mathbf{u}_{ac})}{R_{ab}^3 R_{ac}}+\frac{(\mathbf{R}_{ac}\mathbf{u}_{ac})(\mathbf{R}_{ac}\mathbf{u}_{ab})}{R_{ac}^3 R_{ab}}\right]$$

$$\left.-\frac{3}{2}\mathop{\mathrm{S}}_{\alpha}\frac{\mathbf{R}_{ab}^{\alpha}\mathbf{R}_{ac}^{\alpha}}{R_{ab}R_{ac}}\left[\frac{(\mathbf{R}_{ab}\mathbf{u}_{ab})(\mathbf{R}_{ab}^{\alpha}\mathbf{u}_{ac}^{\alpha})}{R_{ab}^3 R_{ac}}+\frac{(\mathbf{R}_{ac}\mathbf{u}_{ac})(\mathbf{R}_{ac}^{\alpha}\mathbf{u}_{ab}^{\alpha})}{R_{ac}^3 R_{ab}}\right]-\frac{3}{5}\mathop{\mathrm{S}}_{\alpha}\frac{\mathbf{R}_{ab}^{\alpha}\mathbf{R}_{ac}^{\alpha}\mathbf{u}_{ab}^{\alpha}\mathbf{u}_{ac}^{\alpha}}{R_{ab}^2 R_{ac}^2}\right\}\Bigg]. \qquad (25c)$$

Cette formule, extrêmement générale, prend une forme plus simple pour des réseaux particuliers. Nous considérerons successivement l'énergie potentielle et l'énergie élastique.

8. **Énergie potentielle**. — Elle n'est pas nulle, même dans le cas des réseaux *C*. On peut la mettre sous la forme

$$-\frac{1}{10}\sum_a Q_a \sum_{b,c}\frac{e^2 z_b z_c}{R_{ab}^3 R_{ac}^3}$$

$$\times\left[1-\frac{3}{2}\lambda(a;\,bc)-\frac{3}{2}\mu(a;\,bc)\right], \qquad (26)$$

$$Q_a=e^2\sum_{\nu'_a}\frac{|\langle 0 \,|\, Q_a^2 \,|\, \nu'_a\rangle|^2}{E_0-E_a}, \qquad (27)$$

$$\left.\begin{aligned}\lambda(a;\,bc)&=\frac{(\mathbf{R}_{ab}\mathbf{R}_{ac})^2}{R_{ab}^2 R_{ac}^2};\\ \mu(a;\,bc)&=\mathop{\mathrm{S}}_{\alpha}\frac{(\mathbf{R}_{ab}^{\alpha}\mathbf{R}_{ac}^{\alpha})^2}{R_{ab}^2 R_{ac}^2}.\end{aligned}\right\} \qquad (28)$$

Considérons le cas plus particulier d'un réseau *cubique holoédrique ou hémiédrique centré*. On fait la sommation par couches entourant a que l'on désigne par B, C. Sur chaque couche il y a n_{B} ions de la même espèce et l'on représente par ϖ_{B} le rapport $\frac{48}{n_{\mathrm{B}}}$, degré de dégénérescence de la couche, Soit O_j une opération de recouvrement du système cubique ($j = 1, 2, \ldots, 48$). La formule (26) peut s'écrire

$$-\frac{1}{10}\sum_a Q_a \sum_{\mathrm{C}}\frac{z_{\mathrm{C}}}{R_{ac}^2}\sum_{\mathrm{B}}\frac{1}{R_{a\mathrm{B}}^3}\sum_{b \text{ dans B}}$$

$$\times\left[1-\frac{3}{2}\lambda(a;\,bc)-\frac{3}{2}\mu(a;\,bc)\right]. \qquad (29)$$

La dernière sommation, prise sur tous les ions de la couche B, peut s'écrire

$$\frac{1}{\varpi_{\mathrm{B}}}\sum_{j=1}^{48} O_j\left[1-\frac{3}{2}\lambda(a;\,bc)-\frac{3}{2}\mu(a;\,bc)\right]. \qquad (30)$$

Soient x, y, z, x', y', z' les cosinus directeurs de $\mathbf{R}_{ab}$ et $\mathbf{R}_{ac}$:

$$\begin{aligned}\lambda(a;\,bc)&=x^2x'^2+y^2y'^2+z^2z'^2\\ &\quad+2x'y'xy+2y'z'yz+2z'x'zx,\\ \mu(a;\,bc)&=x^2x'^2+y^2y'^2+z^2z'^2.\end{aligned}$$

On trouve, en tenant compte des relations évidentes,

$$\sum_j O_j x^2 = \sum_j O_j y^2 = \sum_j O_j z^2 = 16,$$

$$\sum_j O_j xy = \sum_j O_j yz = \sum_j O_j zx = 0,$$

$$\sum_j O_j 1 = 48, \qquad \sum_j O_j \lambda(a;\, bc) = 16,$$

$$\sum_j O_j \mu(a;\, bc) = 16.$$

L'énergie potentielle de déformation est donc nulle pour un réseau C appartenant au système cubique. Pour, dans ce cas, obtenir une énergie potentielle non nulle, il faudrait pousser le développement jusqu'au couplage octupolaire.

Avant de commencer l'étude de l'énergie élastique, nous allons montrer que, dans le cas des réseaux C, *l'énergie linéaire* est nécessairement nulle. En effet, il est facile de voir que dans ce cas, l'expression (25 *b*) peut se mettre sous la forme suivante, tous les autres termes étant nuls :

$$\sum_a Q_a \sum_{b,c} \frac{2}{R_{ab}^3 R_{ac}^3} \left\{ \frac{3}{10} - \frac{3}{4} \frac{(\mathbf{R}_{ab}\mathbf{R}_{ac})^2}{R_{ab}^2 R_{ac}^2} - \frac{3}{4} \mathop{\mathrm{S}}_{\alpha} \frac{(\mathbf{R}_{ab}^{\alpha}\mathbf{R}_{ac}^{\alpha})}{R_{ab}^2 R_{ac}^2} \right\} \frac{\mathbf{R}_{ab}\mathbf{u}_{ab}}{R_{ab}^2}. \tag{31}$$

La sommation sur c, faite par couches, comme nous venons de le faire pour l'image potentielle, nous donne

$$\left. \begin{aligned} & -\frac{2}{5} e^2 \sum_a Q_a C_a \sum_b z_b \frac{\mathbf{R}_{ab}\mathbf{u}_{ab}}{R_{ab}^2}, \\ & C_a = \sum_c \frac{n_c z_c}{R_{ac}^3}. \end{aligned} \right\} \tag{32}$$

Cette expression n'est pas différente de celle que l'on obtiendrait avec des forces de Born, ce qui démontre la proposition avancée. En effet, toute expression de la forme

$$\sum_{a,b} C_{ab}(\mathbf{R}_{ab}\mathbf{u}_{ab}) \tag{33}$$

est nulle pour tous les réseaux C, si C_{ab} ne dépend que de la nature des ions a et b et de leur distance, quels que soient les déplacements. La condition de nullité de Φ_1 est donc toujours remplie. Elle est distincte de la condition de minimum de l'énergie potentielle qui fixe les dimensions de la maille.

9. **Énergie élastique à l'approximation quadrupolaire.** — Dans le cas d'un réseau quelconque, l'énergie élastique garde une expression très compliquée que l'on peut obtenir en développant la formule (25 *c*). Nous ne ferons ce développement que dans le cas des *réseaux cubiques C.* En effet, pour les réseaux plus généraux, tels que celui de la fluorine, il n'est pas nécessaire d'utiliser l'approximation quadrupolaire, puisque les termes les plus importants seront obtenus à l'approximation dipolaire, qui est notablement plus simple. De plus, nous cherchons à comparer nos résultats aux données expérimentales, et les cristaux ioniques les mieux étudiés sont les halogénures alcalins dont les réseaux sont cubiques centrés ou cubiques à faces centrées.

On peut tout d'abord montrer, toujours par la même méthode de sommation par couches, que la somme de tous les termes de la première parenthèse de (25 *c*) est nulle. Il est intéressant de remarquer que cette partie contenait les déplacements sous la forme normale $\mathbf{u}_{ab}^{\alpha}\mathbf{u}_{ab}^{\beta}$, produit des déplacements relatifs de deux ions, alors que les termes restants ne contiennent que des produits de la forme $\mathbf{u}_{ab}^{\alpha}\mathbf{u}_{ac}^{\beta}$, produit des *déplacements relatifs de trois ions.* Nous mettrons donc l'énergie élastique sous la forme

$$\Phi_2^{(Q)} = \sum_a \sum_{b,c} \mathop{\mathrm{S}}_{\beta\alpha} C_{a;\,bc}^{\alpha\beta} (\mathbf{u}_b^{\alpha} - \mathbf{u}_a^{\alpha})(\mathbf{u}_c^{\beta} - \mathbf{u}_a^{\beta}), \tag{34}$$

$$C_{a;\,bc}^{\alpha\beta} = e^2 Q_a \frac{z_b z_c}{R_{ab}^3 R_{ac}^3} \Gamma_{a;\,bc}^{\alpha\beta}, \tag{35}$$

$\Gamma_{a;\,cb}^{\alpha\beta}$ étant un coefficient sans dimensions qui ne dépend que des cosinus directeurs de $\mathbf{R}_{ab}$ et de $\mathbf{R}_{ac}$, que nous désignerons par $\mathbf{x}_{ab}^{\alpha}$ et $\mathbf{x}_{ac}^{\alpha}$ ($\alpha = 1, 2, 3$).

$$\begin{aligned} \Gamma_{a;\,bc}^{\alpha\beta} = {} & \delta_{\alpha\beta} \left\{ \frac{3}{10} (\mathbf{x}_{ab}\mathbf{x}_{ac}) + \frac{3}{5} \mathbf{x}_{ab}^{\alpha}\mathbf{x}_{ac}^{\beta} \right\} + \frac{3}{10} \mathbf{x}_{ac}^{\alpha}\mathbf{x}_{ab}^{\beta} \\ & - \frac{3}{2} (\mathbf{x}_{ab}\mathbf{x}_{ac}) (\mathbf{x}_{ab}^{\alpha}\mathbf{x}_{ab}^{\beta} + \mathbf{x}_{ac}^{\alpha}\mathbf{x}_{ac}^{\beta}) \\ & - \mathbf{x}_{ab}^{\alpha}\mathbf{x}_{ac}^{\beta} \left\{ \frac{9}{10} - \frac{15}{4} (\mathbf{x}_{ab}\mathbf{x}_{ac})^2 \right. \\ & \left. - \frac{15}{4} \mathop{\mathrm{S}}_{\gamma} (\mathbf{x}_{ab}^{\gamma}\mathbf{x}_{ac}^{\gamma}) + \frac{3}{2} (\mathbf{x}_{ab}^{\beta_2} + \mathbf{x}_{ac}^{\alpha_2}) \right\}. \end{aligned} \tag{36}$$

On peut encore écrire $\Phi_2^{(Q)}$ sous la forme plus habituelle :

$$\Phi_2^{(Q)} = \sum_{f,g} \mathop{\mathrm{S}}_{\varepsilon,\gamma} C_{f,g}^{\varepsilon,\gamma} \mathbf{u}_f^{\varepsilon}\mathbf{u}_g^{\gamma}, \tag{37}$$

$$\begin{aligned} C_{f,g}^{\varepsilon,\gamma} = {} & \sum_{a \neq f,g} (C_{a;\,fg}^{\varepsilon\gamma} + C_{a;\,fg}^{\gamma\varepsilon}) - \sum_{c \neq g} C_{g;\,fc}^{\varepsilon\gamma} \\ & - \sum_{c \neq f} C_{f;\,gc}^{\gamma\varepsilon} - \sum_{b \neq f} C_{f;\,bg}^{\varepsilon\gamma} - \sum_{b \neq g} C_{g;\,bf}^{\gamma\varepsilon}. \end{aligned} \tag{38}$$

Soit, en tenant compte de ce que $C_{a;\,bc}^{\alpha\beta}$ est symétrique par rapport aux couples d'indices (α, b) et (β, c)

$$C_{f,g}^{\varepsilon,\gamma} = 2 \sum_{a \neq f;\,g} C_{a;\,fg}^{\varepsilon\gamma} - 2 \sum_{c \neq g} C_{g;\,fc}^{\varepsilon\gamma} - 2 \sum_{c \neq f} C_{f;\,gc}^{\varepsilon\gamma}. \tag{39}$$

On voit sur l'expression (36) que $\Gamma_{a;\,bc}^{\alpha\beta}$ est impair par rapport à $\mathbf{x}_{ab}$ et $\mathbf{x}_{ac}$. Considérons deux ions quelconques f et g. Si le réseau est centré, à tout

ion c correspond un ion c' tel que $\mathbf{x}_{fc} = -\mathbf{x}_{fc'}$, donc tel que

$$\Gamma^{\varepsilon\gamma}_{f;cg} = -\Gamma^{\varepsilon\gamma}_{g;c'g}. \qquad (40)$$

Il en résulte que, dans un réseau C, (39) se réduit à

$$C^{\varepsilon,\gamma}_{f,g} = 2\sum_{a\neq f,g} C^{\varepsilon\gamma}_{a;fg}, \qquad (41)$$

avec comme *seule* condition de symétrie évidente

$$C^{\varepsilon\gamma}_{fg} = C^{\gamma\varepsilon}_{gf}. \qquad (42)$$

Prenons maintenant en charge, dans (37), les termes pour lesquels $f = g$. On trouve par identification

$$C^{\varepsilon,\gamma}_{f,g} = 2\sum_{b,c\neq f} C^{\varepsilon\gamma}_{f;bc} + 2\sum_{b\neq f} C^{\varepsilon,\gamma}_{b;ff} \qquad (43)$$

Dans le cas d'un réseau C, le premier terme disparaît pour la même raison d'antisymétrie, et il reste

$$C^{\varepsilon\gamma}_{ff} = 2\sum_{a\neq f} C^{\varepsilon\gamma}_{a;ff} \qquad (44)$$

On vérifie bien, dans le cas général comme dans celui des réseaux C, que

$$C^{\varepsilon,\gamma}_{ff} = -\sum_{g\neq f} C^{\varepsilon,\gamma}_{f,g}. \qquad (45)$$

Cette condition est indispensable pour qu'une translation d'ensemble du réseau ne modifie pas la valeur de l'énergie potentielle.

10. Symétrie de la matrice des coefficients élastiques. — Lorsque l'on utilise des forces de Born, la force s'exerçant entre deux ions f et g dérive du potentiel $\Phi_{fg}(R_{fg})$ et les coefficients élastiques microscopiques C ont pour expression

$$C^{\varepsilon,\gamma}_{fg} = \frac{\partial^2}{\partial x^\varepsilon\,\partial x^\gamma}\Phi_{fg}, \qquad (46)$$

ce qui implique la symétrie de la matrice des coefficients élastiques microscopiques

$$C^{\varepsilon,\gamma}_{fg} = C^{\gamma,\varepsilon}_{fg}. \qquad (47)$$

Cette condition, évidente, est nécessaire pour tous les types de forces s'exerçant par paires et est reliée à l'égalité de l'action et de la réaction. Mais nous voyons que les forces de polarisation ne s'exercent pas par paires, elles font au contraire intervenir les ions *trois par trois*. Il n'est plus alors question d'une relation de symétrie telle que (47), ainsi qu'il est facile de le voir directement sur la formule (36). Donc, *même pour les réseaux C appartenant au système cubique la matrice des coefficients élastiques à deux ions quelconques n'est pas symétrique.*

Nous allons, dans le cas des cristaux cubiques, chercher systématiquement la forme de cette matrice pour toutes les positions possibles des ions considérés que nous noterons A et B.

$$C^{\alpha\beta}_{AB} = 2\sum_{a\neq A,B} C^{\alpha\beta}_{a,AB}. \qquad (48)$$

A. Ions de même nature. — Dans ce cas, *la matrice est symétrique.* En effet, à tout ion a correspond un ion a' de même nature tel que $\mathbf{R}_{aA} = -\mathbf{R}_{a'A}$ et un ion a'' également de même nature tel que $\mathbf{R}_{a''B} = -\mathbf{R}_{aA}$ (*fig.* 3). Considérons la contribution

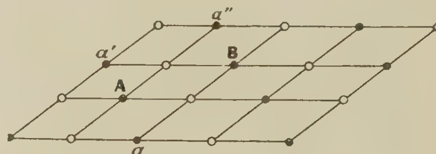


Fig. 3.

des ions a et a'' à un terme de $C^{\alpha\beta}_{AB}$, par exemple celui que l'on obtient en prenant dans $\Gamma^{\alpha}_{a;AB}$ le terme $-\frac{9}{10}\mathbf{x}^{aA}_{\alpha}\,\mathbf{x}^{aB}_{\beta}$:

$$\frac{9}{10} z_A z_B e^2 \left\{ Q_a \frac{\mathbf{x}^{\alpha}_{aA}\mathbf{x}^{\beta}_{aB}}{R^3_{aA}R^3_{aB}} + Q_{a''}\frac{\mathbf{x}^{\alpha}_{a''A}\mathbf{x}^{\beta}_{a''B}}{R^3_{a''A}R^3_{a'B}} \right\} \qquad (49)$$

soit, puisque a et a'' sont de même nature et que $R_{a''A} = R_{a'B}$, $R_{a''B} = R_{aA}$,

$$\frac{9}{10} Q_a \frac{e^2 z_A z_B}{R^3_{aA}R^3_{aB}}\left(\mathbf{x}^{\alpha}_{aA}\mathbf{x}^{\beta}_{aB} + \mathbf{x}^{\alpha}_{a''A}\mathbf{x}^{\beta}_{a''B}\right) \qquad (50)$$

ou, en tenant compte de ce que

$$\mathbf{x}^{\beta}_{a''B} = -\mathbf{x}^{\beta}_{aA}, \qquad \mathbf{x}^{\alpha}_{a''A} = -\mathbf{x}^{\alpha}_{aB},$$

$$\frac{9}{10} Q_a \frac{e^2 z_A z_B}{R^3_{aA}R^3_{aB}}\left(\mathbf{x}^{\alpha}_{aA}\mathbf{x}^{\beta}_{aB} + \mathbf{x}^{\alpha}_{AB}\mathbf{x}^{\beta}_{aA}\right), \qquad (51)$$

c'est-à-dire une expression symétrique en α et β. Le même raisonnement peut se faire, pour tous les termes de $C^{\alpha\beta}_{AB}$. Donc, *dans tous les réseaux centrés, la matrice des coefficients élastiques correspondant à deux ions de même nature est symétrique.*

B. Ions de nature différente. — On ne peut plus obtenir de matrice symétrique que dans des cas particuliers. En effet, la démonstration que nous venons de donner n'est plus valable parce que, dans ce cas, les ions a et a'' sont de nature différente et Q''_a n'est plus égal à Q_a. Nous avons étudié la structure de cette matrice, dans le cas d'un réseau cubique C.

a. Si $\mathbf{R}_{AB}$ a la direction d'un axe quaternaire, tous les éléments non diagonaux sont nuls.

b. Si $\mathbf{R}_{AB}$ a la direction d'un axe ternaire, tous les éléments non diagonaux sont égaux.

c. Si $\mathbf{R}_{AB}$ se trouve dans un plan de symétrie perpendiculaire à un axe quaternaire, par exemple perpendiculaire à l'axe (3), il est facile de montrer que tous les éléments (1, 3), (2, 3), (3, 1) et (3, 2) sont nuls. Les deux autres éléments non diagonaux sont différents.

Si, de plus, $\mathbf{R}_{AB}$ est une direction d'axe binaire, les deux éléments non diagonaux sont égaux.

d. Si $\mathbf{R}_{AB}$ se trouve dans un plan de symétrie perpendiculaire à un axe binaire (projections a, a, b, par exemple), les deux éléments (1, 2) et (2, 1) sont égaux. De même, les éléments (1, 3) et (2, 3) sont égaux, mais différents des éléments (3, 1) et (3, 2).

e. Si $\mathbf{R}_{AB}$ est quelconque, il n'y a pas de simplification, et tous les éléments sont différents.

Ces résultats se trouvent rassemblés dans le tableau II dans lequel figurent la position de AB par rapport aux éléments de symétrie, la forme de la matrice $C^{\alpha\beta}_{AB}$, le numéro des voisins pour lesquels cette position est réalisée, dans le cas du réseau cubique faces centrées.

TABLEAU II.

Élément de symétrie.		Même nature (*).	Nature différente.
A_4	$\begin{pmatrix} A & 0 & 0 \\ c & B & 0 \\ 0 & 0 & B \end{pmatrix}$	4, 14	1, 8
A_3	$\begin{pmatrix} A & a & a \\ a & A & a \\ a & a & A \end{pmatrix}$	11	3
A_2	$\begin{pmatrix} A & a & c \\ a & A & 0 \\ 0 & 0 & B \end{pmatrix}$	2, 7, 16	–
PA_4	$\begin{pmatrix} A & a & 0 \\ a' & B & 0 \\ 0 & 0 & C \end{pmatrix}$	9	5, 12, 15
PA_2	$\begin{pmatrix} A & a & b \\ a & A & b \\ b' & b' & B \end{pmatrix}$	6, 16	8, 10, 15
Quelconque	$\begin{pmatrix} A & a & b \\ a' & B & c \\ b' & c' & C \end{pmatrix}$	13	–

(*) Dans ce cas, $a = a'$, $b = b'$, $c = c'$.

Les formules que nous avons établies permettent de faire le calcul des coefficients d'élasticité dans tous les cas. Cependant, nous ne pousserons pas les calculs plus avant, car nous ne possédons pas de résultats expérimentaux auxquels nous pourrions les comparer.

Avant de terminer, nous pouvons faire deux remarques. Tout d'abord notre mode de couplage trois par trois introduit un *couplage fort entre les ions relativement éloignés.* Considérons, par exemple, deux quatrièmes voisins, à la distance *d*. Ils ont en commun un premier voisin à la distance $\frac{d}{2}$ (*fig.* 4), et comme dans le calcul n'interviennent que les distances αA et αB, le couplage entre A et B reste relativement fort.

Enfin, bien que les matrices des coefficients élastiques ne soient pas symétriques, *la matrice de Fourier est hermitique.* Définissons chaque ion par un vecteur $\mathbf{m}$ qui repère les différentes mailles du cristal et un vecteur $\mathbf{j}$ caractérisant les différents ions dans la maille. Par définition, la matrice de

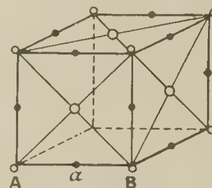


Fig. 4.

Fourier a pour expression

$$\Gamma^{jj'}_{\alpha\beta} = \frac{e^{i(\mathbf{j}'-\mathbf{j})\sigma}}{\sqrt{\mu_j \mu_{j'}}} \sum_{\mathbf{b}} C^{\mathbf{b}}_{\substack{jj' \\ \alpha\beta}} e^{i\mathbf{b}\sigma}, \tag{52}$$

μ_j, $\mu_{j'}$ étant les masses des ions j et j' et $\mathbf{b} = \mathbf{m}' - \mathbf{m}$. D'autre part, en tenant compte de ce que $C^{\mathbf{b}}_{\substack{jj' \\ \alpha\beta}} = C^{-\mathbf{b}}_{\substack{j'j \\ \beta\alpha}}$.

$$\begin{aligned} \Gamma^{j'j}_{\beta\alpha} &= \frac{e^{i(\mathbf{j}-\mathbf{j}')\sigma}}{\sqrt{\mu_j \mu_{j'}}} \sum_{\mathbf{b}} C^{\mathbf{b}}_{\substack{jj' \\ \alpha\beta}} e^{i\mathbf{b}\sigma} \\ &= \frac{e^{-i(\mathbf{j}'-\mathbf{j})\sigma}}{\sqrt{\mu_j \mu_{j'}}} \sum C^{-\mathbf{b}}_{\substack{jj' \\ \alpha\beta}} e^{i\mathbf{b}\sigma} \\ &= \frac{e^{-i(\mathbf{j}'-\mathbf{j})\sigma}}{\sqrt{\mu_j \mu_{j'}}} \sum C^{\mathbf{b}}_{\substack{jj' \\ \alpha\beta}} e^{-i\mathbf{b}\sigma} = \Gamma^{jj'*}_{\alpha\beta}. \end{aligned} \tag{53}$$

Donc $(\Gamma^{jj'})$ est la matrice transposée conjuguée de $(\Gamma^{j'j})$. En particulier, Γ^{jj} est hermitienne. Si l'on considère la matrice de Fourier Γ dont les $\Gamma^{jj'}$ sont des matrices partielles, elle se présente sous la forme

$$\begin{aligned} \Gamma &= \begin{pmatrix} \Gamma_{11} & \Gamma_{12} & \Gamma_{13} & \dots \\ \Gamma_{21} & \Gamma_{22} & \Gamma_{23} & \dots \\ \Gamma_{31} & \Gamma_{32} & \Gamma_{33} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} \Gamma_{11} & \Gamma_{12} & \Gamma_{13} & \dots \\ \Gamma^{+}_{12} & \Gamma_{22} & \Gamma_{23} & \dots \\ \Gamma^{+}_{13} & \Gamma^{+}_{23} & \Gamma_{33} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix}, \end{aligned} \tag{54}$$

ce qui montre son caractère hermitien. Ses valeurs propres, qui seront les carrés des fréquences propres, sont donc réelles. Si, de plus, l'énergie potentielle est minimum, les valeurs propres sont positives, ce qui assure la stabilité du cristal.

11. Contribution des forces de polarisabilité à l'élasticité macroscopique. — Afin de comparer la théorie à l'expérience, nous allons calculer la contribution des forces de polarisation aux constantes élastiques. Toutes les autres forces, qui sont des forces de Born, conduisent aux relations de Cauchy qui, pour les cristaux cubiques, se réduisent à $C_{12} = C_{44}$ dans les notations de Voigt. Nous pourrons donc comparer la différence expérimentale entre C_{12} et C_{44} à la différence des contributions des forces de polarisation. Pour calculer les coefficients élastiques, nous utiliserons une méthode qui, bien que peu élégante, conduit directement au résultat. Nous envisagerons une déformation linéaire homogène, et nous calculerons directement l'énergie potentielle rapportée à l'unité de volume, que nous identifierons avec l'énergie de déformation classique qui s'écrit

$$\begin{aligned} W = {} & \frac{1}{2} C_{11}(\tau_{11}^2 + \tau_{22}^2 + \tau_{33}^2) \\ & + C_{12}(\tau_{11}\tau_{22} + \tau_{22}\tau_{33} + \tau_{33}\tau_{11}) \\ & + \frac{1}{2} C_{44}[(\tau_{12}+\tau_{21})^2 + (\tau_{33}+\tau_{32})^2 + (\tau_{31}+\tau_{13})^2] \end{aligned} \tag{55}$$

en posant

$$\tau_{\alpha\beta} = \frac{\partial \mathbf{u}_\alpha}{\partial \mathbf{x}_\beta} \tag{56}$$

$\mathbf{u}(\mathbf{x})$ étant le déplacement.

Dans une déformation linéaire et homogène, le déplacement relatif des ions a et b a pour composantes

$$\mathbf{u}_{ab}^\alpha = \underset{\beta}{\mathrm{S}}\, \tau_{\alpha\beta} \mathbf{R}_{ab}. \tag{57}$$

Il ne reste plus qu'à introduire cette expression du déplacement dans la formule (25 c) qui donne l'énergie potentielle. Les termes de la première parenthèse sont nuls pour un réseau cubique. Nous ne reproduirons pas le calcul, assez pénible. Considérons, par exemple, le premier terme

$$\begin{aligned} & \frac{3}{10} \frac{(\mathbf{R}_{ab}\mathbf{R}_{ac})(\mathbf{u}_{ab}\mathbf{u}_{ac})}{R_{ab}^5 R_{ac}^5} \\ & = \frac{3}{10} \underset{\alpha\beta\gamma\delta}{\mathrm{S}} \frac{\mathbf{R}_{ab}^\alpha \mathbf{R}_{ab}^\gamma}{R_{ab}^5} \frac{\mathbf{R}_{ac}^\alpha \mathbf{R}_{ac}^\delta}{R_{ac}} \tau_{\beta\gamma}\tau_{\beta\delta}. \end{aligned} \tag{58}$$

Les sommations sur b et c étant indépendantes, on peut l'écrire

$$\begin{aligned} & \frac{3}{10} \sum_a Q_a e^2 \underset{\alpha,\beta,\gamma,\delta}{\mathrm{S}} \left(\sum_b \frac{z_b \mathbf{R}_{ab}^\alpha \mathbf{R}_{ab}^\gamma}{R_{ab}^5} \right) \\ & \qquad \times \left(\sum \frac{z_c \mathbf{R}_{ac}^\alpha \mathbf{R}_{ac}^\delta}{R_{ac}^5} \right) \tau_{\beta\delta}\tau_{\beta\gamma}. \end{aligned} \tag{59}$$

Pour un réseau cubique, ces deux sommes ne sont différentes de zéro que si $\alpha = \gamma = \delta$, et elles ont la même valeur, que nous désignons par

$$\left[\frac{x^2}{R^5}\right]_a = \sum_b z_b \frac{(\mathbf{R}_{ab}^\alpha)^2}{R_{ab}^5}. \tag{60}$$

Elles ne dépendent de a que par le signe, positif si a est un cation, négatif si a est un anion. Ce terme nous donne donc

$$\begin{aligned} & \frac{3}{10} \sum_a Q_a \left[\frac{x^2}{R_5}\right]_a \left\{ \underset{\alpha,\beta}{\mathrm{S}} \tau_{\alpha\beta}^2 \right\} \\ & = \frac{3}{10} n_0 e^2 \left[\frac{x^2}{R^5}\right] \{ Q_- - Q_+ \} = \frac{3}{10} n_0 e^2 \left[\frac{x^2}{R^5}\right] \Delta Q, \end{aligned} \tag{61}$$

n_0 étant le nombre de mailles par centimètre cube.

Ce calcul se fait d'une manière analogue pour les autres termes. On trouve, après identification avec l'énergie élastique classique (55) :

$$\left.\begin{aligned} \Delta C_{11} = n_0 e^2 \Delta Q \Big\{ & -\frac{3}{5}\left[\frac{x^2}{R^5}\right]^2 + 30\left[\frac{x^2 y^2}{R^7}\right]^2 \\ & + 15\left[\frac{x^4}{R^7}\right]^2 - 12\left[\frac{x^2}{R^5}\right]\left[\frac{x^4}{R^7}\right]\Big\}, \\ \Delta C_{12} = n_0 e^2 \Delta Q \Big\{ & -\frac{9}{5}\left[\frac{x^2}{R^5}\right]^2 + 15\left[\frac{x^2 y^2}{R^7}\right]^2 \\ & + 30\left[\frac{x^4}{R^7}\right]\left[\frac{x^2 y^2}{R^7}\right] \\ & - 12\left[\frac{x^2}{R^5}\right]\left[\frac{x^2 y^2}{R^7}\right]\Big\}, \\ \Delta C_{44} = n_0 e^2 \Delta Q \Big\{ & \frac{3}{5}\left[\frac{x^2}{R^5}\right]^2 + \frac{15}{4}\left[\frac{x^2 y^2}{R^7}\right] \\ & - 6\left[\frac{x^2}{R^5}\right]\left[\frac{x^2 y^2}{R^7}\right]\Big\}, \end{aligned}\right\} \tag{62}$$

d'où l'expression de l'écart aux relations de Cauchy :

$$\begin{aligned} C_{12} - C_{44} = n_0 e^2 \Delta Q \Big\{ & \frac{12}{5}\left[\frac{x^2}{R^5}\right]^2 + 30\left[\frac{x^4}{R^7}\right]\left[\frac{x^2 y^2}{R^7}\right] \\ & - 6\left[\frac{x^2}{R^5}\right]\left[\frac{x^2 y^2}{R^7}\right]\Big\}, \end{aligned} \tag{63}$$

$\left[\frac{x^2}{R^5}\right]$ étant donné par (60) et

$$\left[\frac{x^2 y^2}{R^7}\right] = \sum_b z_b \frac{(\mathbf{R}_{ab}^\alpha)^2 (\mathbf{R}_{ab}^\beta)^2}{R_{ab}^7} \qquad (\alpha \neq \beta), \tag{64}$$

$$\left[\frac{x^4}{R^7}\right] = \sum_b z_b \frac{(\mathbf{R}_{ab}^\alpha)^4}{R_{ab}^7}. \tag{65}$$

L'expression (60) peut être calculée par une généralisation de la méthode d'Ewald [16] indiquée par Placzek [15]. On obtient ainsi pour le réseau cubique à faces centrées :

$$\left[\frac{x^2}{R^5}\right] = \frac{1}{3}\left[\frac{1}{R^3}\right] = \frac{1{,}6}{d^3},$$

d étant la distance séparant les plus proches voisins $\left(d = \frac{1}{2}a,\ a \text{ paramètre du réseau}\right)$.

Les expressions (64) et (65) doivent être calculées directement par sommation. On obtient

$$\left[\frac{x^2 y^2}{R^7}\right] = -0{,}192\,\frac{1}{d^3}, \qquad \left[\frac{x^4}{R^7}\right] = 1{,}426\,\frac{1}{d^3}, \tag{66}$$

d'où

$$C_{12} - C_{44} = 4{,}233\, n_0\, \frac{e^2}{d^6}\left[Q_+ - Q_-\right]. \tag{67}$$

Pour évaluer $Q^{\pm}$, nous utiliserons une approximation grossière qui consiste à remplacer $E_0 - E$ par sa valeur moyenne $-E_i$, E_i étant l'énergie d'ionisation

$$Q_a = \sum_{\nu} \frac{\langle 0 \,|\, R_a^2 \,|\, \nu \rangle \langle \nu \,|\, R_a^2 \,|\, 0 \rangle}{E_0 - E_\nu}$$

$$= -\frac{1}{E_i}\,|\langle 0 \,|\, R_a^4 \,|\, 0 \rangle|. \tag{68}$$

Par définition,

$$\langle 0 \,|\, R_a^2 \,|\, 0 \rangle = \sum_{\substack{\text{tous les}\\ \text{électrons}}} \langle 0 \,|\, \rho_a^2 \,|\, 0 \rangle = p_a \langle 0 \,|\, \rho^2 \,|\, 0 \rangle, \tag{69}$$

$$\langle 0 \,|\, R_a^4 \,|\, 0 \rangle = \sum_{\substack{\text{tous les}\\ \text{électrons}}} \langle 0 \,|\, \rho_a^4 \,|\, 0 \rangle$$

$$= p_a \langle 0 \,|\, \rho^4 \,|\, 0 \rangle \simeq p_a\, |\langle 0 \,|\, R_a^2 \,|\, 0 \rangle|^2, \tag{69'}$$

p_a étant le nombre d'électrons de la couche active, d'où

$$Q_a = -\frac{|\langle 0 \,|\, R_a^2 \,|\, 0 \rangle|^2}{p_a E_{ia}}. \tag{70}$$

En utilisant l'expression (18) de la polarisabilité, on obtient finalement pour l'écart aux relations de Cauchy :

$$C_{12} - C_{44} = \frac{4{,}233 \times 9}{32}\,\frac{1}{d^9}\left\{(\alpha_-)^2 E_{i-} - (\alpha_+)^2 E_{i+}\right\}. \tag{71}$$

Les résultats du calcul numérique sont comparés aux résultats expérimentaux dans le tableau III.

TABLEAU III.

	NaCl.	KCl.	KBr.	KI.
$d.10^8$	2,812	3,137	3,290	3,522
$\alpha_-.10^{24}$	3,66	3,66	4,77	7,10
$\alpha_+.10^{24}$	0,21	0,88	0,88	0,88
$E_{i-}.10^{12}$	6,0	6,0	5,6	5,2
$E_{i+}.10^{12}$	75	50	50	50
$(C_{12} - C_{44}).10^{-8}$ calc.	83,47	16,87	23,37	31,89
$(C_{12} - C_{44}).10^{-8}$ exp.	90	20 / 15	40	30

Compte tenu des erreurs qui entachent les résultats expérimentaux, en particulier du fait que nous avons négligé la variation des coefficients élastiques avec la température, et de la technique un peu rustique que nous avons utilisée pour le calcul des éléments de matrice, on peut dire que l'accord est quantitativement satisfaisant, et justifie ainsi le type de forces interioniques introduites.

Manuscrit reçu le 19 mars 1953.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] CAUCHY. — Exercices de Mathématiques, 1827, **2**, 42.
[2] BORN. — Atomtheorie der festen Zustände.
[3] BRILL, HERMAN et PETERS. — *Ann. Physik*, 1939, **34**, 393.
[4] POISSON. — *J. École Polytechn.*, 1831, **3**.
[5] VOIGT. — Lehrbuch der Kristallphysik.
[6] LAVAL J. — Cours du Collège de France, 1950-1951;
[7] Rapport du Congrès Solvay, 1951.
[8] PAULING L. — *J. Ann. Chem. Soc.*, 1927, **49**, 7656.
[9] LANDSHOFF. — *Z. Physik*, 1936, **102**, 201.
[10] HYLLERAS. — *Z. Physik*, 1930, **63**, 771.
[11] LONDON F. — *Z. Physik*, 1930, **63**, 245.
[12] MARGUENAU. — *Rev. Mod. Physics*, 1939, **11**, 1.
[13] MAYER J. E. — *J. Chem. Phys.*, 1933, **1**, 270.
BORN M. et MAYER J. E. — *Z. Physik*, 1932, **75**, 1.
[14] SEITZ, Modern Theory of Solids.
[15] PLACZECK et VAN HOVE. — *Phys. Rev.*, 1951, **82**, 392.
[16] EWALD. — *Ann. Physik*, 1951, **64**, 253.

TRANSPORT SUR VERRE ET TRAITEMENT DES ÉMULSIONS NUCLÉAIRES SANS SUPPORT

Par Georges KAYAS,
École Polytechnique, Laboratoire de Physique.

Sommaire. — On décrit quelques techniques de transport sur verre des émulsions nucléaires sans support.

1. Dans un récent article, le Professeur C. F. Powell [1] a exposé les multiples avantages de l'utilisation des émulsions photographiques épaisses sans support, en Physique nucléaire et plus particulièrement pour l'étude du rayonnement cosmique; en même temps il a décrit la technique de transport de ces émulsions sur verre spécialement traité au préalable, fourni par la maison Ilford.

Ayant utilisé cette technique dans notre laboratoire, nous nous sommes heurtés aux difficultés soulignées par le Professeur Powell, à savoir à la formation de nombreuses cloques sur la presque totalité de la surface des plaques. Ces cloques commencent à apparaître environ 24 h après le début du fixage et juste avant l'éclaircissement, au moment où la gélatine a atteint son maximum de gonflement; très petites au début, elles grandissent à mesure que le fixateur pénètre jusqu'à l'interface verre-émulsion et peuvent provoquer le décollement complet de l'émulsion. Il est intéressant de noter qu'elles ne proviennent pas de bulles d'air incluses pendant le transport sur verre (ce qui doit être soigneusement évité), mais elles prennent naissance à des points isolés où l'adhérence a été défectueuse, pensons-nous, par le mécanisme suivant : au moment où le fixateur atteint ces points, le gonflement de la gélatine provoque le décollement; aussitôt le gradient de la concentration provoque un courant d'hyposulfite vers l'intérieur de la cloque qui commence alors à gonfler sous l'action de la pression osmotique et jusqu'à égalisation de la concentration de part et d'autre de l'émulsion.

Il est à peine nécessaire de dire que de telles plaques sont inutilisables pour toute mesure quantitative précise (scattering, ionisation, etc.).

Devant cette situation, nous avons été amenés à effectuer plusieurs essais de transport sur verre des émulsions Ilford G 5 de 600 μ de dimension 10 $\times$ 15 cm.

Nous nous proposons de décrire ici quelques techniques qui se sont avérées suffisamment bonnes, dans l'espoir qu'elles seront de quelque utilité pour d'autres chercheurs.

2. D'après le mécanisme exposé précédemment de la formation des cloques, nous avons d'abord pensé qu'un moyen de lutter contre elles serait de diminuer la pression osmotique du fixateur en abaissant sa concentration. Quelques essais dans ce sens nous ont en effet montré que l'on obtient un résultat moins désastreux. Ainsi, par exemple, lorsque l'on utilise un hyposulfite à 20 pour 100, les cloques sont moins nombreuses et beaucoup plus petites qu'avec un hyposulfite à 40 pour 100. Malheureusement, il n'est pas possible de persister dans cette direction, parce qu'en abaissant la concentration du fixateur à des valeurs plus faibles, on allonge démesurément le temps du fixage; évidemment on pourrait faire augmenter progressivement pendant le fixage la concentration en hyposulfite, mais nous n'avons pas persévéré dans cette direction.

Techniques de transport. — *a*. Sur verre Ilford préalablement traité. — Cette technique est exactement la même que celle décrite par le Professeur Powell avec toutefois quelques légères modifications : ayant laissé séjourner le verre dans l'eau glycérinée (1 pour 100 de glycérine) à une température voisine de 15° pendant une dizaine de minutes, on commence par mouiller la face de l'émulsion à appliquer sur le verre à l'aide d'un pinceau très doux que l'on plonge dans cette même eau glycérinée; une fois la surface bien mouillée, on plonge rapidement l'émulsion dans l'eau et on l'applique (sous l'eau) sur le support en chassant les bulles d'air par un doux mouvement de la main sur la surface. On sort alors l'ensemble aussi rapidement que possible de l'eau en tenant le verre horizontal, et dans cette position on fait passer dans une essoreuse à rouleaux de caoutchouc sous faible pression. L'émulsion se trouve ainsi collée sur son support, mais elle n'adhère pas très bien et peut facilement être décollée à la main. Pour éviter que des décollements locaux ne se produisent par la suite, on porte la plaque du côté verre dans un cadre métallique dans lequel on a pratiqué une encoche ayant des dimensions légèrement plus grandes que

celles du verre; on couvre l'émulsion d'une feuille de matière hydrofuge (par exemple en rhodoïd) assez rigide pour éviter qu'elle ne se froisse; on y superpose une feuille de caoutchouc mousse bien régulier (épaisseur 1 cm) et on place par dessus une plaque de laiton de 1 cm d'épaisseur ayant les dimensions légèrement supérieures à celles du verre. On maintient ainsi sous pression pendant quelques heures et quand l'émulsion est sèche, on procède au développement.

Remarques. — Nous avons constaté que l'on obtient une meilleure adhérence si aussitôt après l'essorage on porte pendant quelques secondes la face verre sur une plaque chauffante réglée à une température de 30° C. L'émulsion étant alors plus plastique, la pression exercée par la suite est rendue plus efficace.

Il n'est point indispensable de porter préalablement à l'ébullition l'eau glycérinée employée; toute eau fraîchement distillée convient parfaitement. Par surcroît, nous avons constaté que les petites bulles d'air éventuellement emprisonnées pendant le transport disparaissent pendant le fixage.

b. Sur plaque photographique ordinaire. — Afin d'éviter l'emploi de colles de composition étrangère à celle de l'émulsion, on peut effectuer le transport sur plaques photographiques ordinaires préalablement fixées directement et lavées à fond. Pour cela il suffit à la sortie du lavage de porter le verre pendant quelques secondes à une température voisine de 30° C pour faire fondre la gélatine et d'y appliquer l'émulsion préalablement mouillée. On essore comme précédemment pendant que la gélatine est encore en fusion, pour en chasser le grand excès et l'on maintient sous pression jusqu'à refroidissement complet. La gélatine ayant « pris », il n'y a plus aucun danger de décollement.

c. Sur verre ordinaire vierge. — Selon une vieille technique photographique [2], nous avons obtenu de très bons résultats en opérant de la manière suivante : une plaque de verre ordinaire n'ayant pas subi de traitements spéciaux et aussi plane que possible est nettoyée à fond, d'abord par immersion pendant une nuit dans une lessive diluée de soude et après rinçage à l'eau du robinet dans un bain de mélange sulfochromique pendant quelques heures; on lave ensuite abondamment à l'eau courante et l'on finit par un lavage à l'eau distillée; on laisse sécher à l'abri de la poussière. Une fois le verre bien sec, on y verse une solution de silicate de soude à 3 pour 100 que l'on étale sur toute la surface en inclinant convenablement le verre; on laisse alors égoutter l'excès de solution et l'on sèche de nouveau à l'abri de la poussière. La couche de silicate adhérant sur le verre doit être parfaitement invisible. On verse alors sur cette surface une solution fondue de gélatine à 5 pour 100 bien tannée; on étale comme précédemment sur toute la surface et laisse égoutter l'excès de gélatine en tenant le verre vertical. Pendant que la gélatine est encore liquide, on y applique l'émulsion préalablement mouillée et l'on essore comme précédemment; on porte sous pression pendant quelques heures.

d. Transport sur verre après le développement. — Notons enfin qu'il est possible, voire même plus facile d'effectuer le transport après développement, fixage et lavage de l'émulsion sans support telle quelle. Cela peut paraître assez paradoxal au premier abord à cause de la grande dilatation de la gélatine, qui selon sa qualité peut atteindre plus de 20 pour 100. Pourtant une déshydratation graduelle de l'émulsion par l'alcool éthylique de concentration croissante ramène l'émulsion à ses dimensions primitives à mieux de 1 pour 100 près pourvu que l'on suive les dimensions pendant la déshydratation afin de saisir l'émulsion et la coller sur le support juste au moment où elle atteint les dimensions qu'elle avait avant le développement. Ceci est important du fait que les émulsions commerciales sont plus ou moins humides et, séchées à outrance, peuvent diminuer considérablement de dimensions.

Le transport d'une telle émulsion est alors une opération très facile et une simple colle à la gélatine est amplement suffisante.

Résultats. — A titre d'indication par ces différentes méthodes et après de nombreux essais nous avons effectué le transport de six émulsions Ilford G 5 de dimensions $10 \times 15 \times 0,6$ cm^3 et nous avons eu sur une d'elles seulement une cloque de 0,5 cm de diamètre, les autres étant sans cloques.

Il est à conseiller d'enlever, à l'emporte-pièce par exemple, la partie décollée de l'émulsion, dès le début de l'apparition d'une cloque, de façon à limiter son extension ultérieure [4].

Nota. — Tout récemment nous avons pris connaissance d'une technique analogue à la technique *a* ci-dessus utilisée par Stiller et al. [3].

Manuscrit reçu le 21 mai 1953.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Powell C. F. — *Phil. Mag.*, 1953, **44**, 219.
[2] Clerc L. P. — La Technique photographique. Paris, 1950.
[3] Stiller B., Shapiro M. M. et O'Dell F. W. — *Rev. Sc. Instr.*, 1953 (sous presse).
[4] Dilworth C. C., Occhialini G., Vermaesen L., — *Bull. Centre Phys. Nucl.*, Bruxelles, 1950, **13**.

DÉTECTEUR DE CONTAMINATION RADIOACTIVE

Par M. BRIÈRE et J. WEILL,
Division des Constructions électriques, Commissariat à l'Énergie atomique,
Centre d'Études nucléaires de Saclay (Seine-et-Oise).

Sommaire. — On décrit un appareil permettant aux travailleurs manipulant des produits radioactifs de contrôler rapidement sur leurs mains, chaussures et vêtements toute trace de contamination. Le principe utilisé permet de réaliser un appareil économique, d'un fonctionnement sûr et d'une grande commodité d'utilisation.

Le détecteur de contamination radioactive (*fig.* 1) est destiné à la protection des travailleurs manipulant des substances radioactives, en permettant à ceux-ci de déceler toute trace de contamination de leurs mains, vêtements et chaussures.

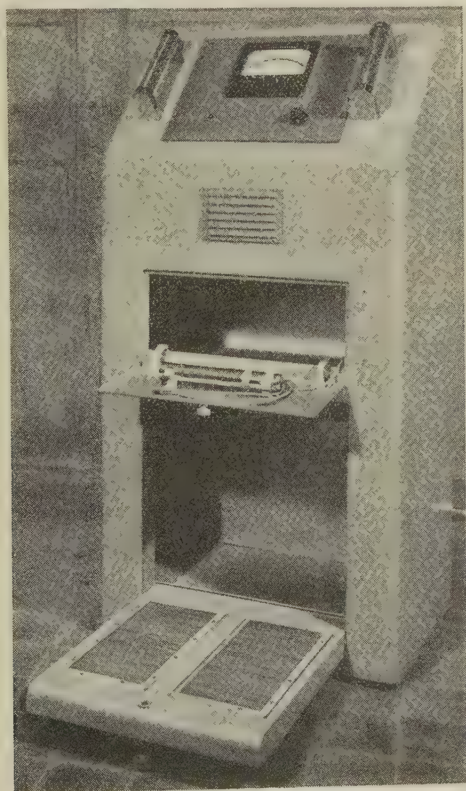


Fig. 1.

Principe. — Des compteurs Geiger-Müller disposés dans des poignées ainsi que dans une plate-forme sur laquelle monte la personne à contrôler et dans une sonde manuelle d'exploration, délivrent des impulsions dont la fréquence est fonction de l'intensité du rayonnement radioactif auquel ils sont soumis du fait des contaminations. La mesure du rayonnement se ramène donc à mesurer le nombre des impulsions émises par unité de temps.

Description. — Le circuit essentiel (*fig.* 2) consiste en un multivibrateur symétrique maintenu bloqué grâce à l'application à l'une des grilles des lampes d'une tension de polarisation suffisante.

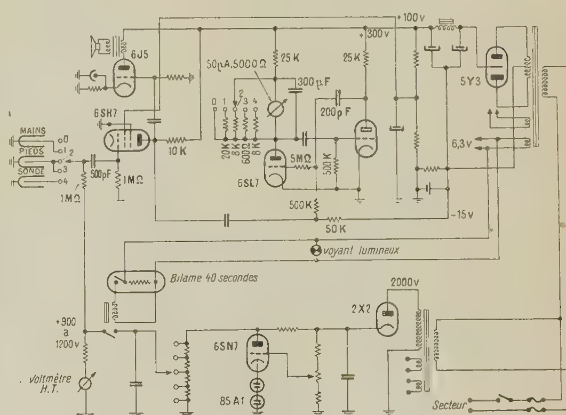


Fig. 2.

L'arrivée d'une impulsion, en annulant pendant un court instant la tension de polarisation, déclenche un basculement du circuit, ce qui donne lieu à un signal rectangulaire unique et de forme standard.

Le circuit est précédé d'un étage amplificateur ayant pour double rôle de donner aux impulsions provenant des compteurs l'amplitude et le sens nécessaire pour provoquer le déclenchement du multivibrateur. En effet, les impulsions fournies par les compteurs sont des impulsions négatives dont l'amplitude est ici de l'ordre du volt, alors que le multivibrateur exige pour son déclenchement des impulsions positives d'une dizaine de volts.

Un milliampèremètre à courant continu placé dans le circuit-plaque de la lampe normalement bloquée du multivibrateur mesure le courant moyen de cette lampe, qui est proportionnel à la fréquence des impulsions. Pour des signaux de fréquence suffisamment élevée, l'appareil donnerait une indication constante du simple effet de son inertie mécanique, mais pour des signaux se succédant à une cadence très lente, l'aiguille aurait un mouvement pulsatoire rendant difficile l'appréciation de la valeur moyenne résultante. Aussi l'appareil est-il shunté par un condensateur de valeur convenable, l'ensemble formant ainsi un circuit intégrateur rudimentaire, mais cependant tout à fait suffisant. La constante de temps de l'ensemble a été choisie de l'ordre de la seconde, de sorte que pour des impulsions périodiques la précision de mesure est supérieure à 10 pour 100 dès que la fréquence des impulsions dépasse 10 périodes/s. Dans le cas des impulsions fournies par les compteurs G. M., c'est-à-dire en régime statistique, la précision est moins bonne; de plus, dans le but de réaliser un appareil aussi simple et aussi économique que possible, on n'a pas stabilisé l'alimentation, de sorte que les variations de tension du secteur introduisent également une erreur. Compte tenu de toutes ces causes d'erreurs, l'appareil fournit des mesures avec une précision de l'ordre de 10 pour 100, ce qui est amplement suffisant pour son usage.

Les impulsions des compteurs sont transmises en même temps à un petit haut-parleur, ce qui permet de faire « entendre » celles-ci sous forme de crépitements plus ou moins fréquents. Ceci permet de faciliter le dépistage des endroits radioactifs en dispensant l'opérateur de garder le regard fixé sur l'appareil de mesure pendant l'exploration.

Une alimentation spéciale fournit la haute tension de 1000 V nécessaire au fonctionnement des compteurs G. M. Étant donné que la tension de fonctionnement correcte de ceux-ci est assez critique, cette alimentation a dû être stabilisée contre les variations de tension du secteur. Pour éviter les surtensions à l'allumage, dangereuses pour les compteurs, un relais temporisé permet de n'appliquer la haute tension que lorsque la lampe de régulation est chaude; la manœuvre est ainsi automatique.

L'utilisation de l'appareil est extrêmement simple, les commandes de celui-ci se réduisant à un seul commutateur contrôlant les diverses fonctions et sensibilités. Nous avons ainsi :

Position 0 = Arrêt;
» 1 = Marche sur compteurs mains, sensibilité 50 chocs/s;
» 2 = Marche sur compteurs pieds, sensibilité 100 chocs/s;
» 3 = Marche sur compteurs pieds, sensibilité 500 chocs/s;
» 4 = Marche sur sonde, sensibilité 100 chocs/s.

L'appareil (*fig.* 2) est réalisé sous la forme d'un meuble métallique dont la partie supérieure, inclinée en forme de pupitre, porte un appareil de mesure de grandes dimensions afin de procurer une lecture aisée des indications, ainsi que le commutateur de commande. Sur ce même panneau, deux compteurs G. M., sensibles aux radiations γ et β sont montés dans des poignées métalliques, ajourées afin de permettre le passage des particules β.

L'appareil est muni à sa partie inférieure d'une plate-forme articulée pouvant être rabattue sur le sol ou relevée pour fermer un vaste compartiment intérieur. Dans l'épaisseur de celle-ci, à l'emplacement des pieds d'une personne, sont montés quatre compteurs G. M. destinés à déceler la présence de substances radioactives aux chaussures des travailleurs. Ces mêmes compteurs servent également à mesurer la radioactivité des vêtements de travail, ceux-ci étant placés dans le compartiment et la plate-forme relevée.

A la partie avant du meuble, une sonde contenant un compteur G. M. et fixée à l'extrémité d'un câble souple de plusieurs mètres de longueur permet l'exploration de toute partie vestimentaire suspecte de contamination.

Signification des mesures. Doses de tolérance. — Il ne saurait être question d'attacher un caractère déterminant aux indications fournies par l'appareil. Il ne faut pas, en effet, perdre de vue que la détermination par cette méthode des diverses contaminations ne peut être susceptible de donner une mesure rigoureuse.

Nous voyons donc que l'appareil doit surtout être considéré comme un indicateur très pratique de contamination radioactive. Nous donnerons, cependant, à titre purement indicatif, les doses limites suivantes ne présentant pas de danger, à savoir dans les conditions particulières de cet appareil :

100 chocs/s pour les mains et pour toute autre mesure réalisée avec la sonde;

200 chocs/s pour les chaussures.

Manuscrit reçu le 30 mars 1953.

LE JOURNAL DE PHYSIQUE ET LE RADIUM. TOME 14, NOVEMBRE 1953, PAGE 625.

PROPRIÉTÉS OPTIQUES ET STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE DE CO_3HK

Par Lucienne COUTURE-MATHIEU,
Maître de Recherches au C. N. R. S., Laboratoire de Recherches Physiques, Sorbonne.

Sommaire. — Une nouvelle étude goniométrique et optique des cristaux de CO_3HK permet d'expliquer les divergences qui existaient dans la localisation des axes optiques et dans les déterminations de structure du cristal.

D'après la forme extérieure du cristal monoclinique de CO_3HK, les dimensions du prisme primitif ont été calculées; on les trouve par exemple dans l'ouvrage de Groth (1908).

Des études aux rayons X ont ensuite permis de déterminer les dimensions de la maille élémentaire. Les résultats sont donnés dans le tableau I, où *a*, *b*, *c* indiquent les translations élémentaires en angströms, β l'angle des axes *a* et *c*.

On pouvait penser, comme l'indiquait Dhar, que la maille de Groth avait même orientation que la maille élémentaire avec la translation *c* deux fois plus grande.

En 1950, la structure du carbonate acide de potassium était inconnue; j'ai publié une étude [L. Couture-Mathieu (1950)] du spectre de Raman de ce cristal qui m'avait permis d'en proposer une structure approchée. La structure précise, déterminée par les deux études aux rayons X ultérieures, était en désaccord complet avec mes conclusions (1952).

Tableau I.

	a (Å).	*b* (Å).	*c* (Å).	β.	*a* : *b* : *c*.
P. Groth (1908)	–	–	–	103° 25′	2,6770 : 1 : 1,3115 ou (0,655 × 2)
J. Dhar (1937)	15,01	5,69	3,68	104 30	2,64 : 1 : 0,647
I. Nitta, Y. Tomiie, Chung Hoe Koo (1952)	15,11	5,67	3,71	103 45	2,67 : 1 : 0,655
P. Herpin (1952)	15,01	5,67	3,67	104 30	2,65 : 1 : 0,648

L'étude des propriétés optiques donnait lieu, d'autre part, à des conclusions divergentes : la bissectrice aiguë des axes optiques était située dans le plan (010) à 30° de l'axe *c* dans l'angle obtus β, d'après Miller (1842), Groth (1908) et L. Couture-Mathieu (1950) et à 30° de l'axe *c* dans l'angle aigu β, d'après Mügge (1930) et P. Herpin (1952).

Pour trouver la raison de ces désaccords, j'ai entrepris de faire pousser de nouveaux cristaux afin d'en faire une étude goniométrique et optique précise.

Les résultats de l'étude des angles pour les faces de la zone parallèle à l'axe binaire *b* sont donnés dans le tableau II.

La colonne 1 contient les notations des faces entre lesquelles sont mesurés les divers angles, la colonne 2 les angles calculés à partir des données obtenues à l'aide des rayons X par P. Herpin; on peut remarquer que les angles se retrouvent deux à deux égaux à 1° près. La colonne 3 contient le résultat de mes mesures placées en face des valeurs calculées les plus voisines (avec un écart inférieur à 10′); ces valeurs mesurées sont très proches de celles obtenues par Brooke (1823) qui se trouvent dans la colonne 4; si l'on regarde cependant, dans la colonne 5, les notations des faces correspondantes, qui sont données par Groth (1908), par exemple, on voit qu'elles ne correspondent pas à celles de la colonne 1 qui, elles, sont relatives à la maille élémentaire.

Tableau II.

Notation axes vrais.	Angles. Calculés — (P. Herpin).	Mesurés (L. C. M.).	Mesurés (Brooke)	Notation axes Groth.
1.	2.	3.	4.	5.
	° ′	° ′	° ′	
100 : 001....	75 30	–	–	–
100 : 201....	76 10	76 17	76 35	100 : 001
100 : $40\bar{1}$....	53 3	53 8	53 25	100 : 101
100 : 201....	52 38	–	–	–
001 : 201....	21 52	–	–	–
$20\bar{1}$: $40\bar{1}$....	23 7	23 5	23 10	001 : 101

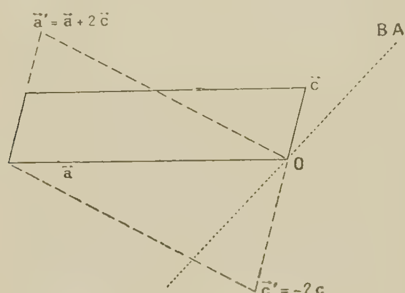
On obtient pour les faces la correspondance suivante :

Notation relative à la maille élémentaire : $(100)\,(20\bar{1})\,(40\bar{1})$;

Notation de Groth : (100) (001) (101).

Les faces du prisme primitif choisi par Groth ont, dans les axes relatifs à la maille élémentaire que nous appellerons les axes vrais, les notations 100 et $20\bar{1}$. a, b, c étant les translations de la maille élémentaire, la maille de Groth correspond donc aux translations $a' = a + 2c$ et $c' = -2c$ (*fig.* 1); la translation b reste égale et de sens contraire.

La divergence entre les propriétés optiques se trouve ainsi expliquée : la bissectrice aiguë des axes optiques (B. A. sur la figure 1) se trouve à 30° de c



dans l'angle obtus des axes $a + 2c$ et $-2c$ et dans l'angle aigu des axes a et c.

Les plans de clivage notés par Groth a (100), c (001) et r (101) ont pour notation dans les axes vrais $(100)\,(20\bar{1})$ et $(40\bar{1})$; les faces les plus développées sont parallèles à ces plans de clivage; les cristaux se présentent le plus souvent sous forme de plaques dont la grande face est 401; cette face est à peu près perpendiculaire à la bissectrice aiguë et parallèle au plan des ions CO_3.

Les paramètres de la maille donnés par J. Dhar et P. Herpin concordent. Ils diffèrent sensiblement de ceux des auteurs japonais. Les angles calculés à partir des paramètres de la maille élémentaire sont en bien meilleur accord avec l'expérience quand on prend les valeurs de P. Herpin. Ce sont donc elles que l'on doit adopter.

Les résultats expérimentaux des spectres de Raman ont été donnés relativement aux axes XYZ de l'ellipsoïde des indices : ils restent donc entièrement valables ainsi que toutes les déductions qui sont rapportées à ces axes. Mais les coordonnées des atomes $(x'y'z')$ déduites de cette étude sont données pour le plan ac dans les axes correspondants aux translations $a' = a + 2c$ et $c' = -c$: elles définissent un vecteur

$$x'(a + 2c) - z'c = x'a + (2x' - z')c.$$

Dans les axes vrais, les coordonnées correspondantes seraient :

$$x = x', \qquad z = 2x' - z'.$$

Le tableau III donne les coordonnées déduites de l'effet Raman ainsi transformées, ainsi que celles déduites de l'étude aux rayons X, pour les différents atomes de la maille.

TABLEAU III.

Dénomination de l'atome.		x.		$y + \frac{1}{4}$.	y.	z.	
L.C.M.	P.H.	L.C.M.	P.H.	L.C.M.	P.H.	L.C.M.	P.H.
K	K....	0,17	0,166	0,03	0,025	0,77	0,800
O_3	O_1...	0,19	0,195	0,52	0,525	0,63	0,590
O_2	O_3...	0,07	0,082	0,73	0,725	0,24	0,215
O_1	O_2...	0,07	0,082	0,33	0,325	0,23	0,215
C	C....	0,11	0,122	0,53	0,525	0,37	0,340

Les coordonnées y ont dû être remplacées par $y + \frac{1}{4}$ pour qu'il y ait accord avec les résultats des rayons X. Ceci vient de ce que, par analogie avec la structure de CO_3HNa, j'étais partie de l'hypothèse fausse de chaînes d'ions CO_3 liés par des liaisons hydrogène, alors que les ions CO_3 sont dans ce cristal liés deux à deux. Avec cette correction, l'accord est satisfaisant entre les deux séries de résultats.

Manuscrit reçu le 27 avril 1953.

BIBLIOGRAPHIE.

BROOKE. — *Ann. Philos.*, 1823, **22**, 42.
COUTURE-MATHIEU L. — *J. Physique Rad.*, 1950, **11**, 541.
DHAR J. — *Indian J. Phys.*, 1937, **11**, 187.
GROTH P. — *Chem. Krystal.*, Leipzig, 1908.
HERPIN P. — *C. R. Acad. Sc.*, 1952, **234**, p. 2205.
MILLER. — *Poggendorffs Ann. Physik*, 1842, **55**, 628.
MÜGGE O. — *Z. Krystal.*, 1930, **75**, 32.
NITTA I., TOMIIE Y. et CHUNG HOE KOO. — *Acta Crystal.* 1952, **5**, 202.

SUR UN ÉLECTROMÈTRE MONOFILAIRE DE GRANDE SENSIBILITÉ

Par M. OUANG TE-TCHAO, Mme E. MONTEL et Mlle P. PANNETIER.

Sommaire. — On a réalisé un électromètre monofilaire perfectionné muni d'un fil à la Wollaston de 1 μ de diamètre, qui permet de déceler une charge de l'ordre de 3.10^{-15} Cb, soit un peu moins de 20 000 électrons. On décrit la technique de préparation de tels fils ainsi que les perfectionnements mécaniques de l'appareil. Enfin, on compare les divers types d'électromètres et l'on indique quelques conseils concernant leur utilisation.

1. On sait qu'un électromètre idéal exige, en plus de sa haute sensibilité à la charge et au potentiel, une période courte, un zéro stable, insensible aux vibrations mécaniques, aux fluctuations du voltage et de la température; enfin, l'appareil doit, autant que possible, être robuste, de construction et de maniement simples, et ne pas présenter de trop grandes difficultés de réglage. Parmi les divers types couramment utilisés dans les laboratoires, nous n'en connaissons pas qui remplisse à la fois toutes les conditions énumérées ci-dessus. Il appartient aux chercheurs de choisir dans chaque cas le modèle le mieux adapté à l'ensemble des conditions de leurs travaux.

Au cours de nombreuses expériences effectuées à l'aide des électromètres les plus sensibles, l'un de nous a pu comparer les avantages et les inconvénients de ces divers appareils. On a utilisé neuf types d'électromètres appartenant aux quatre groupes suivants :

1° *Electromètre à quadrants* : types Dolezalek, Beaudoin, Compton et Lindemann;

2° *Electromètre à binants :* type Hoffmann;

3° *Electromètres monofilaires :* types Wulf, Pohl et Edelmann;

4° *Lampes électromètres.*

Bien que l'électromètre Dolezalek soit très robuste et de réglage simple, il est loin d'être suffisant pour les mesures de très faibles courants. L'électromètre Beaudoin, de sensibilité analogue, présente quelques perfectionnements, notamment un petit électro-aimant qui permet une mise au sol facile et un quadrant mobile qui permet de corriger la dissymétrie mécanique.

Contrairement à l'opinion généralement répandue, la sensibilité à la charge du type Compton n'est pas considérable : d'après notre expérience, avec une suspension de 3 μ, elle est très peu supérieure à 10^{-4} u. e. s./mm; quant à la sensibilité à la tension, de l'ordre de 5 m/V, elle peut dans les meilleures conditions, atteindre une dizaine de mètres par volt et même au delà, mais la mise au point est alors très délicate et le socle doit être extrêmement stable pour que le zéro soit fidèle : par exemple, une tablette murale en chêne massif, même très soigneusement installée, peut se déformer suffisamment sous l'influence d'une variation des conditions extérieures, pour provoquer un déplacement du zéro.

Les principaux avantages du Lindemann consistent dans la possibilité d'utilisation en position quelconque et la faible durée de la période; par contre, la sensibilité est souvent insuffisante; de plus la suspension, constituée par un fil de quartz de 6 μ recouvert de métal pulvérisé, perd parfois assez vite à l'usage son revêtement conducteur, d'où nécessité de réparations plus ou moins fréquentes.

L'électromètre le plus sensible est le modèle Hoffmann qui permet, en principe, de déceler une charge d'environ 1000 électrons, soit 5.10^{-7} u. e. s. par division; mais ce degré de sensibilité implique des précautions très délicates et longues dans le réglage ; par exemple, la nécessité d'opérer sous pression réduite et d'équilibrer deux séries de piles étalons par des systèmes de commande relativement compliqués; en pratique nous avons pu, dans des mesures soignées effectuées sur les électrons de conversion interne du radioactinium [1], mesurer un courant de 200 électrons/s.

L'inconvénient des lampes électromètres est le lent déplacement continu du spot, superposé à de petites fluctuations inévitables (bruit de fond). Grâce au progrès de la technique des lampes et au perfectionnement des circuits de compensation, on arrive cependant à réduire beaucoup cet inconvénient, mais il reste très difficile d'obtenir une grande stabilité pour des résistances supérieures à $5.10^{11}\,\Omega$. Néanmoins les lampes électromètres rendent de grands services en raison de leur haute sensibilité, comparable à celle du Hoffmann, et de la facilité de leur mise en place.

Les électromètres monofilaires tels que ceux de Wulf et de Pohl ou d'Edelmann présentent des qualités intermédiaires entre celles des divers modèles précédents : robustesse, période courte, stabilité de zéro, simplicité du réglage sont autant de qualités précieuses pour la mesure des faibles charges; cependant, nous avons eu l'occasion de constater que dans ces appareils, certains défauts de

(1) OUANG Te-Tchao, J. SURUGUE et Mlle M. PÉREY. *C. R. Acad. Sc.*, 1944, **218**, 190.

fonctionnement subsistent, qu'il peut être utile de corriger tout en améliorant également la sensibilité; celle-ci, déjà assez élevée, de l'ordre de 5.10^{-14} Cb, n'est cependant pas comparable à celle de l'électromètre Hoffmann.

2. En tenant compte des remarques précédentes, nous avons construit un modèle monofilaire qui permet d'obtenir une amélioration assez notable sur les précédents, notamment dans la sensibilité. Les modifications effectuées sont les suivantes :

1° Le volume d'air adopté pour la cage est intermédiaire entre celui du modèle Wulf dans lequel un trop grand nombre d'ions risque de perturber la stabilité du zéro, et celui du Pohl dont la réduction excessive entraîne un accroissement nuisible de la capacité;

2° Dans tous ces appareils à couteaux, le déplacement du fil n'est linéaire que dans la partie centrale, c'est pourquoi on les utilise de préférence en méthode de zéro : ceci nous a conduits à introduire, comme dans le modèle Hoffmann, un anneau d'influence qui permet une compensation facile et bien définie;

3° Dans certains des appareils existants, les lignes de force, à cause de la présence de l'objectif du viseur, sont dissymétriques par rapport au plan des couteaux et le fil se trouve parfois entraîné hors de ce plan. Pour remédier à cet inconvénient qui oblige à corriger de temps à autre la mise au point, nous avons ajouté, symétriquement au viseur, un tube métallique fixé dans la partie postérieure de la cage et qui rétablit la symétrie des lignes de force;

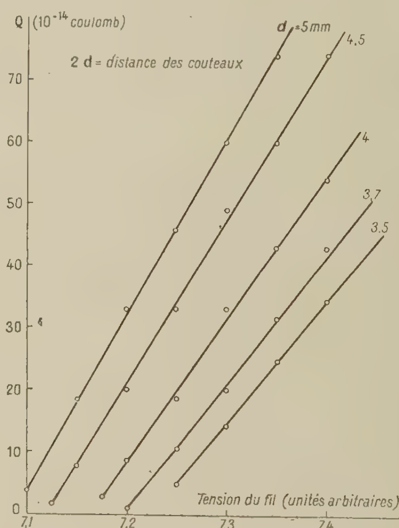
4° En ce qui concerne la tension mécanique du fil, dont dépend étroitement la sensibilité, il nous a paru indispensable de réaliser une finesse de réglage bien supérieure à celle des modèles courants, et d'ajouter un système de blocage plus maniable qui assure la fixité de ce réglage : en conséquence, nous avons introduit une vis de pas beaucoup plus petit munie d'un tambour gradué et d'un vernier, qui permettent des déplacements de 1/10e à 1/100e de millimètre suivant la graduation du tambour; ce système est solidaire de la paroi inférieure, d'où une grande simplicité de démontage pour les vérifications éventuelles;

5° Une autre condition essentielle de sensibilité maximum est que le fil de suspension ait une masse aussi faible que possible; mais l'étirage de fils à la Wollaston de très faible diamètre est très délicat en raison du défaut d'homogénéité, d'où risque de rupture qui en rend la manipulation très minutieuse : c'est ce qui explique que l'on n'ait pas réussi, pendant longtemps, à utiliser des diamètres inférieurs à 1,5 μ. Or l'industrie produit maintenant des fils de 1 μ enrobés dans une gaine d'argent de 50 μ; il nous a paru intéressant d'en profiter pour améliorer la sensibilité de notre appareil.

3. Pour pouvoir utiliser un fil de ce diamètre, nous avons mis au point la technique de préparation suivante :

On prend un fil de longueur un peu supérieure à celle des couteaux, c'est-à-dire d'environ 7 cm, que l'on soude par une de ses extrémités au bout de la tige supérieure de l'équipage; on replie l'autre extrémité sur une longueur de 2 à 3 mm, on le soude à lui-même et l'on enrobe le petit crochet ainsi formé d'une pellicule de piscéine qui permet d'introduire le fil dans une solution nitrique à 50 pour 100 sans que cette partie soit attaquée; la soudure alourdit le fil juste assez pour que, l'argent une fois dissous, il reste verticalement dans le liquide sans risquer, par flottement, de se coller à lui-même ou à la paroi. La difficulté principale de l'opération consiste à régler la quantité de soudure et la forme de la goutte de piscéine de manière à éviter la rupture du fil, extrêmement fragile, soit dans le bain, soit au moment où on l'en retire. Le rinçage dans l'eau distillée et le recuit dans une très petite flamme se font à la manière habituelle [2].

4. L'ensemble des perfectionnements qui viennent d'être indiqués permet d'obtenir un progrès notable dans la sensibilité. Dans le graphique ci-dessous,



on donne la sensibilité à la charge en fonction de la tension mécanique du fil, pour diverses positions des couteaux.

En ordonnées, on a porté la charge qui fait dévier l'image du fil d'une division de l'échelle arbitraire d'un micromètre comportant 200 divisions. Une division du micromètre projetée sur une règle à 1 m de distance couvre 2,8 mm, ce qui correspondrait dans l'observation habituelle à l'aide d'un

[2] Ouang Te-Tchao. *Fils fins en silice et à la Wollaston*, Techniques générales du Laboratoire de Physique (Surugue). vol. II, p. 107-118.

miroir, à une sensibilité maximum de l'ordre de 3.10^{-15} Cb/mm. Pratiquement, une charge de cet ordre est encore décelable par observation directe.

5. Ainsi, un électromètre de type monofilaire équipé d'un fil de 1 μ convient particulièrement aux mesures de très faibles courants tels que les courants photoélectriques ou radioactifs. Par exemple, une montre à aiguilles lumineuses posée sur la partie supérieure d'une chambre d'ionisation donne, à travers une mince feuille d'aluminium, une vitesse de déviation du fil de l'ordre de 2 divisions/s. Un autre exemple montre la faible inertie de l'équipage : un conducteur traversé par le courant du secteur induit, par influence, à une distance de 20 cm, sur la tige isolée dépourvue de protection électrostatique, une charge variable à la fréquence du courant, qui fait vibrer le fil de l'électromètre autour de sa position d'équilibre. L'amplitude de l'oscillation dépend de la distance du fil inducteur à la tige influencée, et de l'intensité du courant. Le fait que les bords de la bande sont plus nets que le milieu montre que l'oscillation est bien sinusoïdale. Il semble donc que cet électromètre puisse être utilisé comme un oscillographe de basse fréquence.

6. Il nous semble intéressant d'indiquer aux chercheurs non familiarisés avec les électromètres sensibles quelques conseils techniques afin de leur éviter d'inutiles tâtonnements.

1° Si le spot n'est pas stable, il faut tout d'abord vérifier que les diverses parties du montage sont à des potentiels bien définis, en particulier, que la mise à la masse est très soignée. Même quand ces conditions sont remplies en apparence, il peut subsister une certaine instabilité. Cela se produit, par exemple, dans les mesures de rayonnements X par l'électromètre Lindemann : un examen plus attentif montre en ce cas que la fenêtre de verre a pris une certaine charge par suite de l'ionisation intense de l'air au voisinage immédiat. Il suffit alors de pulvériser une mince couche métallique transparente pour rétablir le zéro.

2° La dérive du spot est un inconvénient auquel on se heurte fréquemment; elle provient dans la plupart des cas d'un défaut d'isolement de l'électrode dû à l'humidité de l'isolant, surtout lorsque l'appareil n'a pas servi depuis un certain temps. L'expérience montre qu'en nettoyant celui-ci légèrement à l'éther avec un morceau d'étoffe souple, ce phénomène gênant se trouve supprimé au bout d'un temps nécessaire à la complète disparition des charges de surface développées par le frottement. Dans le cas des lampes électromètres, d'autres causes interviennent : défaut de compensation, épuisement des piles, effet microphonique, etc.; on ne peut donc pas donner de procédé général, car chaque montage pose un problème particulier.

3° Dans les électromètres Lindemann et Compton, il arrive souvent que la déviation du spot ne corresponde pas à la tension ou à la charge appliquée. On constate en pareil cas que le fil de torsion a perdu en grande partie la couche de métal pulvérisé qui le rend conducteur; il est alors indispensable de renouveler la pulvérisation.

4° Dans l'électromètre Hoffmann, il arrive qu'au moment où l'on isole l'électrode, on observe une brusque déviation du spot. Cela résulte d'un défaut de simultanéité dans l'application des tensions aux binants, dû au fait que la surface du mercure n'est pas suffisamment propre. Remarquons que dans le nouveau modèle, le mercure est contenu dans des ampoules de verre fermées qui en assurent la protection.

5° Dans le Wulf ou le Pohl, il peut arriver, lorsqu'on rapproche trop les couteaux, que le fil aille se coller sur l'un d'eux; afin d'éviter sa rupture, on doit éviter de le toucher directement. Il faut alors éloigner d'abord l'autre couteau et le relier à la masse; puis, relier à l'électrode centrale le couteau auquel adhère le fil; enfin, on approche très lentement un bâton chargé : sous l'effet des charges influencées, le fil se détache par répulsion.

Manuscrit reçu le 11 mai 1953.

LES COMPTEURS DE GEIGER-MULLER A MÉLANGE BINAIRE : GAZ RARE, VAPEUR ORGANIQUE

Par R. MEUNIER, M. BONPAS et J.-P. LEGRAND,
Commissariat à l'Énergie atomique.
Service de la Pile de Châtillon et Service de Constructions Electriques.

Sommaire. — Après un rappel de la théorie devenue classique du fonctionnement des compteurs Geiger-Müller, les auteurs dégagent les conditions nécessaires auxquelles doit satisfaire le mélange de remplissage pour donner lieu à un fonctionnement avec de bonnes caractéristiques. L'importance d'une condition supplémentaire déjà aperçue, mais négligée, est mise en relief. Quelques considérations de Chimie théorique permettent d'opérer un choix restrictif parmi les vapeurs organiques utilisables avec profit dans les compteurs. Les expériences qui viennent confirmer le caractère de nécessité des conditions formulées et permettent même de penser qu'elles doivent être suffisantes, sont ensuite exposées. Certains phénomènes constatés avec les mélanges classiques (argon-alcool) sont expliqués par une observation incomplète des conditions formulées. La construction de compteurs Geiger-Müller en application des notions précédentes montre l'importance de l'accroissement des possibilités des compteurs à vapeur organique qui doivent, de ce fait, rester parmi les tous premiers détecteurs de particules.

1° Rappel de la théorie concernant le fonctionnement des compteurs Geiger-Müller a mélange gaz rare, vapeur organique. — Le compteur est essentiellement formé par deux électrodes métalliques cylindriques et coaxiales. Le fil central de diamètre voisin de 0,1 mm forme l'anode du compteur [1], [2]. La cathode présente un diamètre intérieur qui est généralement compris entre 10 et 50 mm. Elle peut être formée par un dépôt de carbone (1) [3]. L'ensemble est noyé dans un mélange de gaz rare et de vapeur organique. Le passage d'une particule ionisante entraîne la formation d'ions négatifs (électrons) et d'ions positifs lourds (gaz rare, vapeur organique). Les électrons se déplacent vers le fil. Au voisinage de ce dernier, le champ électrique est suffisamment grand pour qu'il y ait ionisation par choc des molécules gazeuses et création d'une « avalanche » [5], [6], [7], [8]. Les atomes de gaz rare excités au cours de ce processus, émettent des photons ultraviolets qui sont absorbés par la vapeur organique, de telle sorte que l'émission de photoélectrons par la cathode est évitée. Les molécules organiques sont ainsi ionisées, ce qui entraîne une propagation de la décharge tout le long du fil. Mais les ions positifs dont la mobilité est très inférieure à celle des électrons sont pratiquement restés en place et forment une charge d'espace positive capable d'abaisser suffisamment le champ au voisinage de l'anode pour qu'aucune multiplication par avalanche ne soit plus possible, aussi longtemps que cette gaine d'ions n'aura pas atteint une distance critique (temps mort du compteur).

Les ions positifs, pendant leur déplacement vers la cathode, heurtent un nombre suffisamment grand de molécules pour que leur charge soit transférée aux molécules possédant dans le mélange le plus petit potentiel d'ionisation, c'est-à-dire celles du corps organique. La création de nouveaux photoélectrons est évitée par la prédissociation des ions polyatomiques à la cathode.

2° Les conditions nécessaires que doivent remplir les deux composants du mélange de remplissage. — La décharge d'un compteur Geiger-Müller, déclenchée par une seule particule, doit évidemment être unique et toutes les impulsions parasites doivent être évitées. Mais le schéma de fonctionnement décrit ci-dessus peut être mis en défaut.

Les impulsions supplémentaires sont dues à la libération d'électrons dans le compteur après le temps mort et comme conséquence d'une décharge (2) [9], ou encore à l'arrivée d'ions lourds négatifs au voisinage du fil, car le temps de transit de tels ions peut être supérieur au temps mort. Ce deuxième phénomène parasite est facilement éliminé en évitant la présence dans le mélange de remplissage ou dans la formule de la molécule organique (3) de tous les éléments pouvant donner lieu à attachement électronique (Hg, O, CO_2, Br, Cl) [10].

Ces conditions entraînent une restriction dans le choix de la vapeur organique (4) et obligent à prendre un soin tout particulier du dégazage et de la pureté des gaz du mélange [11].

Ainsi, nos propres expériences ont montré qu'un nouvel accroissement d'environ 50 V du palier était obtenu avec un mélange de remplissage clas-

(1) Les compteurs type Maze à cathode externe forment une classe de compteurs très particulière à laquelle toutes les considérations ultérieures ne sont pas nécessairement applicables [4].

(2) Les électrons libérés sans corrélation avec une décharge contribuent à ce que l'on nomme mouvement propre (par exemple, ceux qui sont d'origine thermionique).

(3) A chaque impulsion, un certain nombre de molécules organiques est dissocié.

(4) Pratiquement, seuls les hydrocarbures sont à retenir.

sique (alcool distillé une fois sur calcium, argon purifié sur du Ca à 650° C), lorsque l'alcool subissait trois distillations supplémentaires, et l'argon une sublimation.

Les photons qui peuvent donner des photoélectrons parasites à la cathode proviennent des atomes de gaz rare excités et ionisés au cours de la décharge (potentiels d'excitation et d'ionisation E_{exc} et E_i) [12] ou bien correspondent à l'excédent d'énergie libéré au cours du transfert d'ionisation d'un atome du gaz rare dans un des états E_{exc}, E_i, à une molécule organique (potentiel d'ionisation E_{org}). D'autre part, comme le transfert ionique doit assurer l'arrivée à la cathode des seuls ions organiques, sans production de photons parasites, le potentiel d'ionisation de la vapeur organique doit être inférieur à tous les potentiels d'excitation ou d'ionisation du gaz rare.

Les ions organiques arrivent à la cathode avec une énergie cinétique de l'ordre de 0,1 eV et sont neutralisés par des électrons extraits de la cathode. L'excédent d'énergie mis en jeu, en négligeant l'énergie cinétique est égal à $e\,(E_{i\,org} - \Phi)$ (Φ est le potentiel d'extraction du métal de la cathode *dans les conditions de l'expérience*). Deux cas peuvent se produire, ou bien $e\,(E_{i\,org} - \Phi) < e\Phi$, soit $E_i < 2\,\Phi$ et dans ce cas aucun électron parasite ne pourra être émis par la cathode; ou bien $e\,(E_{i\,org} - \Phi)$ correspond à une bande d'absorption diffuse de la molécule organique. Les expériences décrites plus loin montrent que cette condition est suffisante et ne fait pas intervenir nécessairement une dissociation de la molécule. En tenant compte du fait que des photons parasites d'énergie inférieure à $e\Phi$ ne donneront certainement pas de photoélectrons et que tous les autres doivent être absorbés par la vapeur organique, les conditions nécessaires que doivent remplir les deux constituants du mélange s'énoncent ainsi :

1° $E_{i\,org} < E_i$;

2° $E_{i\,org} < E_{exc}$;

3° Absorption par la vapeur organique des photons d'énergie $e\,E_{exc}$;

4° *a*. Absorption par la vapeur organique des photons d'énergie $e\,(E_i - E_{i\,org})$;

b. Sinon : $E_i - E_{i\,org} < \Phi$;

c. Absorption par la vapeur organique des photons d'énergie $e\,(E_{exc} - E_{i\,org})$;

d. Sinon : $E_{exc} - E_{i\,org} < \Phi$;

5° *a*. Absorption par la vapeur organique des photons d'énergie $e\,(E_{i\,org} - \Phi)$;

b. Sinon : $E_{i\,org} < 2\,\Phi$.

La condition 4° (*a*) a déjà été formulée par Korff et Present [5], mais l'exemple considéré dans leur publication (mélange alcool-argon) ne satisfait précisément pas à cette condition.

Toutes les conditions font intervenir simultanément les caractéristiques des deux gaz, sauf 5° (*a*) et (*b*) qui ne sont relatives qu'à la vapeur organique et à la nature de la cathode.

3° Le choix des constituants du mélange de remplissage. — Le gaz rare est le principal constituant du mélange de remplissage (90 à 95 pour 100) et la particule à détecter ionise le mélange à peu près de la même façon que si le compteur n'était rempli que par le gaz rare. Suivant la nature de la particule à détecter, ou même à discriminer parmi d'autres, la préférence ira à l'un ou à l'autre des cinq gaz rares. Par exemple, l'hélium sera choisi pour compter des particules β émises par un radioélément donnant des photons X à la suite de capture K [13]. L'argon de densité supérieure au néon et à l'hélium permettra à un petit compteur de conserver une efficacité voisine de 100 pour 100 pour les particules β. Le krypton et le xénon seront choisis pour leur nombre atomique élevé pour la détection des rayons X [14] (radiocristallographie).

Le gaz rare déterminé, il reste à trouver la vapeur organique appropriée à la nature de la cathode et à la pression totale désirée. L'expérience montre que la pression n'a que très peu d'influence sur les caractéristiques des compteurs remplis avec un mélange satisfaisant à toutes les conditions.

L'application des conditions nécessaires au choix d'un mélange destiné à un compteur nécessite la connaissance du spectre d'absorption ultraviolet de la vapeur organique jusqu'à environ 1200 Å et de son premier potentiel d'ionisation. Ces spectres ne sont connus que pour un petit nombre de corps organiques, mais comme ils sont le reflet de la structure moléculaire, il est possible de restreindre le choix expérimental à certaines classes de corps organiques.

Ne prenons en considération que les hydrocarbures afin d'éviter l'empoisonnement par les produits de décomposition de la vapeur organique.

En effet, les paraffines ne conviendraient certainement pas, leur structure électronique leur confère un seuil d'absorption ultraviolet assez reculé, voisin de 1800 Å. Or, il est facile de constater que les conditions nécessaires peuvent se résumer ainsi :

a. $E_{i\,org}$ de faible valeur;

b. Spectre ultraviolet riche et commençant à partir de grandes longueurs d'onde.

Cependant, des mélanges avec l'argon de méthane, d'heptane, d'octane, ont été utilisés avec un succès médiocre.

Très différentes seront les courbes d'absorption et les potentiels d'ionisation des hydrocarbures possédant au moins une liaison π (oléfines). L'énergie assez faible de la liaison des deux électrons de deuxième espèce dans ces carbures est en rapport avec la présence de bandes d'absorption dans l'ultraviolet proche (éthylène : seuil 2 000 Å, potentiel d'ionisation 10,45 V). L'éthylène a, en effet, été utilisé [15], [16] dans des compteurs, spécialement

lorsque la température d'utilisation devait être inférieure à 0°. Cependant, un hydrocarbure à liaisons conjuguées, outre le fait qu'il perd par la conjugaison de sa réactivité et de sa tendance à la polymérisation, contient les éléments propres à accroître l'intensité et le nombre des bandes d'absorption et à en créer dans l'ultraviolet proche. Ainsi le benzène possède une première bande (λ_{max} 2 550 Å) correspondant à la première transition singlet-singlet, une deuxième région (1790 Å) très intense ($\log E = 4{,}0$) du type $\chi_1^2\chi_{2,3}^4 \rightarrow \chi_1^2\chi_{2,3}^2\chi_{4,5}$ et ensuite une série de bandes de Rydberg qui converge vers 1350 Å, correspondant au premier potentiel d'ionisation 9,240 ± 0,005 V [17].

L'effet bathochrome de l'alkylsubstitution du benzène diminue le potentiel d'ionisation et déplace les bandes d'absorption diffuses vers le rouge [16], [17], [18]. En même temps, le coefficient d'extinction moléculaire croît, ce qui permet de penser que certains dérivés benzéniques peuvent satisfaire aux conditions imposées, alors que le benzène est inutilisable. L'expérience montre que cette classe de carbures donne de bons résultats. Les molécules polycycliques peuvent aussi entrer en considération, mais le choix est limité par la diminution de la tension de vapeur des molécules à poids moléculaire élevé.

Le fonctionnement du compteur nécessite une pression partielle de vapeur organique supérieure à 5 mm de Hg.

Les expériences réalisées et leur discussion. — Un grand nombre de corps organiques ont été essayés en mélange avec de l'argon dans des compteurs à cathode interne.

La purification des produits a porté spécialement sur l'élimination de l'eau de l'air.

Les impuretés gênantes dans un gaz rare donné sont l'oxygène, l'hydrogène et les autres gaz rares qui ont un potentiel d'ionisation inférieur, c'est-à-dire ceux qui sont plus liquéfiables.

L'argon pur à 1/10 000e n'était introduit dans un compteur qu'après être passé sur du Ca chauffé à 650° C et avoir été distillé avec séparation des fractions de tête et de queue. Les gaz rares dits spectroscopiquement purs du commerce sont souvent pollués par le flacon insuffisamment dégazé dans lequel ils sont livrés et ne sont pas utilisables.

Considérons les résultats obtenus avec l'argon et les organiques suivants dont les spectres d'absorption sont connus (*fig.* 1) : alcool, trichloréthylène, méthane, benzène, toluène, métaxylène, paraxylène [10], [18], [19].

Avec l'alcool qui est d'utilisation fréquente dans les compteurs, un palier moyen est obtenu avec une pente qui n'est jamais nulle. La figure montre que les photons d'énergie $e(E_i - E_{i\,org})$ ne sont pas absorbés et qu'ils sont suffisamment énergiques pour créer un photoélectron à la cathode (4,8 V).

Le trichloréthylène ne donne aucun palier; en effet, $e(E_i - E_{i\,org})$ est égal à 7 eV et correspond à un trou dans le spectre d'absorption de la vapeur. D'autre part, $e(E_{i\,org} - \Phi)$ ne tombe dans une bande d'absorption que si $\Phi < 3$ V, ce qui n'est généralement pas réalisé. De semblables raisons donnent au benzène un comportement analogue.

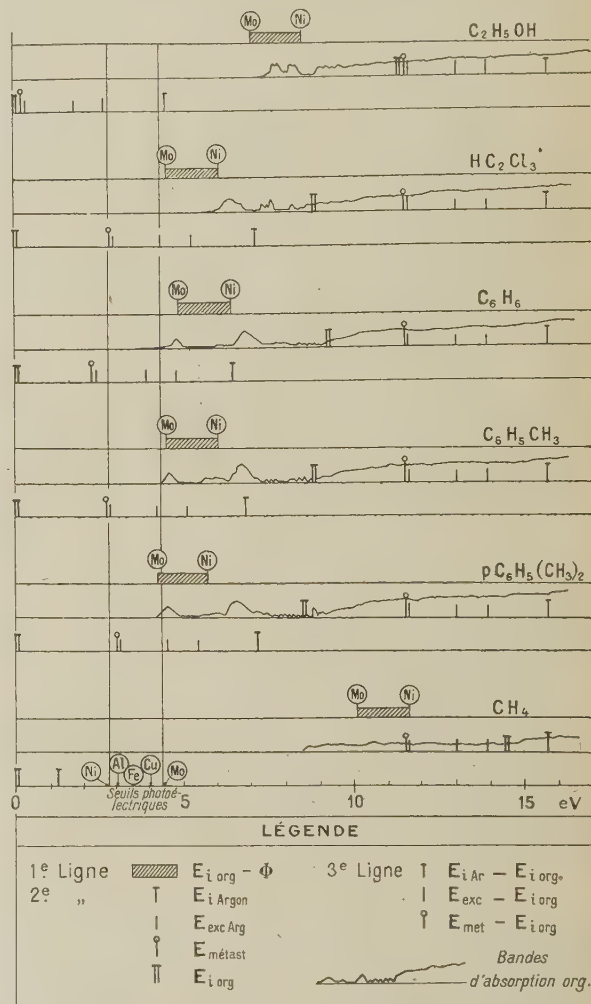


Fig. — Les spectres d'absorption des vapeurs organiques sont relatifs à des pressions beaucoup plus faibles (10^{-1} mm Hg) que celles qui sont nécessaires dans le mélange de remplissage du compteur (1 à 10 mm Hg). L'intensité indiquée pour l'absorption n'a qu'une valeur qualitative.

Le méthane donne un palier très court; en effet, $E_{i\,exc} < E_{i\,org}$ et cette molécule de structure assez simple n'est pas nécessairement dissociée par les photons d'énergie $e(E_{i\,org} - \Phi)$. Le toluène donne de meilleures caractéristiques que l'alcool; si $e(E_{i\,org} - \Phi)$ n'est pas absorbé, il correspond à une valeur assez faible, 5 eV.

Un palier avec une pente inférieure à 1 pour 100 et d'une longueur inaccoutumée est obtenu avec le

méta ou paraxylène. Pour ces derniers, toutes les conditions sont satisfaites. A la vérité, l'expérience montre que le compteur travaille encore normalement lorsqu'un film organique revêt les électrodes, ce qui se produit à température assez basse. Il n'est alors plus possible de relier la valeur de Φ qui intervient dans les conditions 4° (*b* et *d*) et 5° (*a*), à la nature du métal de la cathode, mais l'expérience ne montre pas de discontinuité dans les caractéristiques du compteur, à part la variation de la tension du seuil de fonctionnement. En effet, celle-ci dépend de la pression partielle de la vapeur organique.

Les vapeurs de paracymène, de mésitylène, d'α-pinène, dont les spectres d'absorption ultraviolets ne nous sont pas connus, satisfont au critère chimique et donnent de bons résultats expérimentaux.

L'importance de la condition 4° (*a* et *b*) (absorption des photons émis lors du transfert d'ionisation) explique de même les résultats obtenus avec le krypton, le xénon et les xylènes).

L'utilisation dans les compteurs Geiger-Müller de mélanges satisfaisant aux énoncés (xylol-argon) n'est pas un fait nouveau [2], [7], [20], mais les conditions de pureté requises sont suffisamment rigoureuses pour cacher l'intérêt d'un tel mélange. Les expériences relatives aux divers remplissages n'ont été effectuées *qu'après* avoir mis au point les traitements physiques et chimiques propres à éliminer toutes traces d'impuretés reconnues par avance nuisibles (par exemple, 10^{-6} pour 100 d'air).

Phénomènes observés avec les mélanges classiques argon-alcool. — A la lumière des idées précédentes, une explication peut être donnée du comportement particulier des compteurs argon-alcool. Historiquement, ce mélange est l'un des premiers qui ait été utilisé et son emploi est encore fréquent. Les constructeurs de compteurs ont tous constaté qu'un *traitement chimique* de la cathode avait d'importantes conséquences sur les caractéristiques du compteur [1], [2], [7], [11]. Une grande irrégularité dans les résultats obtenus explique l'abondance des recettes proposées [21]. Tous ces compteurs et même les meilleurs, sont plus ou moins photosensibles pour la lumière de la lampe à incandescence à filament de tungstène.

Le potentiel d'extraction de leur cathode est donc assez faible et doit avoir, environ, pour limite supérieure 3,7 V [22]. Or, l'expérience prouve (A. Papineau, travail non publié) qu'un compteur à alcool-argon ne présente aucun palier s'il est muni d'une cathode en molybdène $\Phi = 4{,}4$ V. L'observation du spectre d'absorption de l'alcool montre, en effet, que la condition 6° (*a*), ne peut être satisfaite que si $\Phi < 3{,}7$ V. Mais dans ce cas les photons émis au cours du transfert d'ionisation possèdent suffisamment d'énergie pour extraire des photoélectrons de la cathode (4,4 V) et avec une probabilité croissant avec la diminution de Φ.

Il est tentant de considérer le traitement de la surface de la cathode comme une opération destinée à réaliser au mieux l'accord entre ces deux conditions qui s'excluent mutuellement.

Imaginons la fragilité d'une surface traitée au contact de vapeur d'alcool et frappée par des ions et alors s'expliquent aisément l'instabilité lors des comptages prolongés et la mise hors d'usage du compteur à la première surtension accidentelle. Les méthodes proposées pour régénérer l'appareil et qui conduisent à une modification de la surface de la cathode trouvent de même leur explication.

Applications et résultats obtenus (¹). — Sans aucune modification, les compteurs de modèle courant peuvent être remplis avec l'un des mélanges satisfaisant aux conditions énoncées. Le traitement de surface peut être supprimé et le nouveau remplissage ne présente pas d'inconvénients particuliers, sauf si le compteur contient quelque matière susceptible d'absorber ou de dissoudre la vapeur organique. A part l'accroissement de la longueur de son palier, sa pente nulle (²), sa stabilité, sa résistance aux surtensions et aux élévations de température (³) qui sont des qualités souhaitables, mais qui n'étendent pas son champ d'action à de nombreuses nouvelles tâches, le compteur ainsi rempli présente encore des propriétés nouvelles susceptibles d'applications intéressantes.

Pour les plus hautes tensions que le compteur peut supporter, l'impulsion délivrée met en jeu une charge environ 100 fois plus élevée qu'avec un mélange classique. La tension de crête mesurée sur charge faible (10 000 Ω, par exemple) est alors beaucoup plus courte (2.10^{-7} s). En 10^{-8} s, les quelques volts nécessaires à l'entrée d'un amplificateur à coïncidence (par exemple) sont obtenus, ce qui est comparable aux performances des photomultiplicateurs, souvent préférés aux compteurs pour leur rapidité de réponse.

Le compteur débite un courant directement mesurable (jusqu'à 150 μA pour 0,1 r/h) et réalise ainsi le plus simple moniteur de rayonnement. Nous n'avons pas constaté de saturation du courant lors d'un essai réalisé dans un canal de la pile de Châtillon avec un compteur à coque d'aluminium soumis à un

(¹) Les détails techniques concernant la préparation des mélanges, leur mise en œuvre, la construction des compteurs et les caractéristiques de chaque type, feront ultérieurement l'objet de publication.

(²) Sauf aux taux de comptage élevés (20 000 c/mn). En effet, la perte due au temps mort varie en fonction de la tension.

(³) Les dérivés benzéniques cités ne réagissent pas sur les métaux. Un compteur à alcool est mis hors d'usage par chauffage à 70°. Le même au paradiméthylbenzène [fonctionne normalement à + 200° C.

rayonnement γ compris entre 10 et 6 000 r/h (contre la cuve). La résistance de charge n'était que de 20 000 Ω. Une heure après l'expérience, ce compteur avait toujours 400 V de palier, alors que ce modèle rempli à l'alcool dépasse rarement 250 V. Ensuite, pendant trois jours, il fournit 10^8 impulsions supplémentaires au taux de comptage de 10^4 impulsions/mn à 200 V au-dessus du seuil. Aucune modification permanente du palier et de la pente n'a alors été constatée.

Il est possible d'utiliser ces mélanges de remplissage dans des conditions réputées anormales et où les mélanges classiques ne donnent plus de caractéristiques de fonctionnement acceptables. Dans cet ordre d'idées, citons les compteurs à forte pression qui sont d'une part à absorption élevée pour les rayons X et qui, d'autre part, peuvent être munis de fenêtres excessivement minces, ou même inexistantes (compteur à circulation).

Contrairement à ce qui est souvent dit, ceci n'entraîne pas une augmentation notable de la tension de fonctionnement [14].

Ces mêmes compteurs à forte pression forment aussi d'excellents compteurs proportionnels, car l'accroissement du taux de multiplication en fonction de la tension est beaucoup plus lent [1].

Conclusion. — La découverte par Troost des mélanges de remplissages contenant une vapeur organique a grandement accru les performances des compteurs de Geiger-Müller et contribué à généraliser leur emploi. Plus récemment, les compteurs à halogènes et gaz rares, se sont aussi imposés par certaines propriétés remarquables [23], [24] : tension de fonctionnement basse, vie très longue, résistance aux surtensions, mais ces bonnes caractéristiques techniques sont doublées par des inconvénients tels que leur emploi en Physique nucléaire est très restreint [25]. Les hypothèses admises sur le fonctionnement des compteurs de Geiger et leur confirmation expérimentale ont permis de dégager une série de corps organiques beaucoup mieux adaptés comme vapeurs de remplissage que ceux qui sont actuellement utilisés.

Le mode d'emploi précis de ces derniers fera l'objet de publication.

Manuscrit reçu le 16 avril 1953.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Rossi-Staub. — Ionisation chamber and counters (Mc Graw-Hill Book Company Inc., 1949).

[2] Korf. — Electron and Nuclear Counters. Theory and Use (D. Van Nostrand Company Inc., New-York, 1946).

[3] Maze R. — *J. Physique Rad.*, 1946, **7**, 164.

[4] Yasin M., Ahmed R. et Gill. — An external cathode hard glass Geiger-Müller tube. *Nature*, 1951, **167**, 4251.

[5] Korf et Present. — On the role of polyatomic gases in fast counters. *Phys. Rev.*, 1944, **65**, 274.

[6] Montgomery C. G. et D. D. — Discharges mechanism of the Geiger-Müller counter. *Phys. Rev.*, 1950, **57**, 1030.

[7] Wilkinson. — Ionisation chambers and counters (Cambridge, University Press, 1950).

[8] Alder, Baldinger, Huber et Metzger.— Ueber die Ausbildung der Entladung in Zählrohren mit Alkoholdampfzusatz. *Helv. Phys. Acta*, 1947, 74.

[9] Beretta et Rostagni. — Décharges secondaires dans les compteurs Geiger-Müller et coefficient de libération des électrons. *Nuovo Cimento*, 1949, **5**, 391.

[10] Sandorn et Brown. — Counter fillings. *Nucleonics*, May 1949, 139.

[11] Elmore, Kallmann et Mandeville. — Construction. *Nucleonics*, 1951, **8**, 6 et 53.

[12] Hertz et Kloppers. — Die Anregungs und Ionisierungspannunger der Edelgase. *Z. Physik*, 1925, **31**, 463.

[13] Clarke. — X-ray counters for K-capture isotopes. *Tracerlog*, mai 1949, 4.

[14] Barrère. — Efficacité théorique des compteurs à rayons X. *J. Physique Rad.*, 1951, **12**, 107.

[15] Morganstern, Cowan et Hughes. — A note on ethylene self quenching Geiger-Müller counters. *Phys. Rev.*, 1948, **74**, 499.

[16] Price et Tutte. — The absorption spectra of ethylene, deutero ethylene and some alkyl-substitued ethylenes, in the vacuum ultraviolet., *Proc. Roy. Soc.*, 1940. **174**, 107.

[17] Price et Walsh. — The absorption spectra of benzene derivatives in the vacuum ultraviolet. *Proc. Roy. Soc.*, 1947, **191**, 22.

[18] Hammond, Price, Teegan et Walsh. — The absorption spectra of some substitued benzenes and naphtalenes in the vacuum ultraviolet. Discussions *Trans. Faraday Soc.*, 1950, **9**, 53.

[19] Walsh. — The absorption spectra of the chloro-ethylene in the vacuum ultraviolet. *Trans. Faraday Soc.*, 1945, **41**, 35.

[20] Besin et Tanyel. — An important improvement effect of plateau in xylene and argon filled Geiger counters. *Phys. Rev.*, 1950, **77**, 843-844.

[21] Lesage, Rogozinski et Voisin. — Sur la construction des compteurs Geiger-Müller du type métallique. *J. Physique Rad.*, 1949, **10**, 212.

[22] Ramm. — Some photoelectric threshold for Geiger-Müller counters with evaporated cathodes. *J. Sc. Instr.*, 1947, **24**, 320.

[23] Present. — On self-quenching halogen counters. *Phys. Rev.*, 1947, **72**, 243.

[24] Le Croissette et Yarwood. — The gas filling and some characteristic of bromerie quenched Geiger-Müller counters. *J. Sc. Instr.*, 1951, **28**, 225.

[25] Loosemore et Sharpes. — Times delays in low voltage halogen quenched Geiger-Müller counters. *Nature*, 1951, **167**, 4250.

LETTRES A LA RÉDACTION

SUR LE COUPLAGE ENTRE LE PROTON DÉPAREILLÉ ET LES NEUTRONS DANS ^{63}Cu ET ^{65}Cu.

Par M. TROCHERIS,
Service de Physique mathématique,
C. E. N. de Saclay.

On a tenté d'utiliser le formalisme du modèle de A. Bohr [1] pour traiter approximativement, dans le cadre du modèle des couches, l'interaction du nucléon célibataire d'un noyau pair-impair avec les couches incomplètes (ou non sûrement complètes) qui contiennent un nombre pair de nucléons. Ces couches incomplètes paires sont remplacées par la surface oscillante du modèle de A. Bohr. On traite en principe tous les autres nucléons en interaction avec cette surface, en respectant le principe de Pauli entre nucléons de même espèce. Mais les couches qui sont sûrement complètes ne jouent pas d'autre rôle que d'occuper certains états et il suffit de traiter la surface en interaction avec les nucléons de la couche incomplète impaire, en interdisant à ces nucléons les états occupés par les couches sûrement complètes. Pour les deux noyaux choisis ^{63}Cu et ^{65}Cu, le 29e proton est seul en dehors de couches sûrement fermées et il ne peut pratiquement se déplacer que dans les trois états $p_{\frac{3}{2}}$, $f_{\frac{5}{2}}$ et $p_{\frac{1}{2}}$. La surface oscillante représente les six ou huit neutrons $p_{\frac{3}{2}}$ ou $f_{\frac{5}{2}}$, en dehors de la couche fermée à 28. On connaît le spin $\left(\frac{3}{2}\right)$ et les moments magnétiques M(2,22 et 2,38) et quadrupolaires Q(— 0,13 et — 0,12 b) de ^{63}Cu et ^{65}Cu, ainsi qu'une estimation de la probabilité de l'état $f_{\frac{5}{2}}$ pour le 29e proton d'après les désintégrations β « *l*-interdites » de ^{63}Ni et ^{65}Ni [2].

L'équation du problème est celle du modèle de A. Bohr pour une particule en interaction avec la surface [1]. On la résout par un développement suivant les états stationnaires de la surface libre et les états angulaires de la particule, en négligeant la probabilité pour que la surface contienne plus de deux phonons. Dans cette approximation, l'énergie du phonon est le seul paramètre de la surface libre qui intervient. La constante de couplage g est définie avec les notations de [1] par

$$H_{\text{int}} = -g\,\frac{\hbar^2\sqrt{\pi}}{2mR_0} \times \delta(r-R_0)\left[\sum_{\mu=-2}^{+2}\left(b_\mu + (-1)^\mu b^*_{-\mu}\right)Y_2^\mu(\theta,\varphi)\right],$$

m étant la masse de la particule et R_0 le rayon du puits de potentiel et aussi celui de la surface au repos.

L'énergie du phonon est prise égale à 1,2 MeV d'après les deux premiers états excités de ^{60}Ni. L'énergie de liaison d'un 29e proton est 5,0 MeV d'après l'énergie libérée par ^{63}Cu (d, p) et le seuil de ^{61}Ni (p, n) en supposant qu'un 33e et un 35e neutron sont également liés. La profondeur du puits de potentiel est déterminée en fonction de g de façon que l'énergie de liaison du 29e proton soit toujours 5 MeV. Le couplage spin orbite est pris sous la forme $\gamma\,\mathbf{l}\,\mathbf{s}$, et la constante γ est choisie de façon que les niveaux $p_{\frac{3}{2}}$ et $f_{\frac{5}{2}}$ coïncident pour $g = 0$. R est pris égal à $5{,}75 \cdot 10^{-13}$ cm.

La figure 1 donne le moment magnétique M en

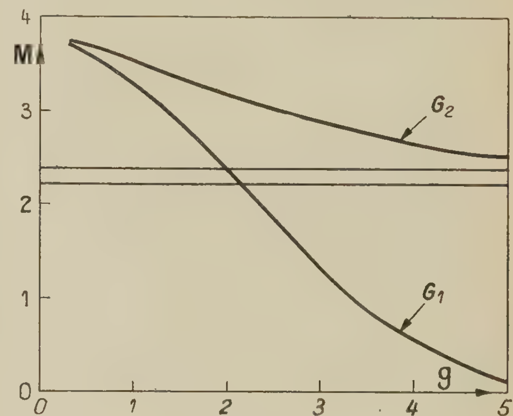


Fig. 1.

fonction de g pour deux valeurs du rapport gyromagnétique de la surface, $G_1 = -1{,}27$ et $G_2 = 0{,}546$, calculés pour l'état de moment angulaire 2 d'une paire de neutrons $p_{\frac{3}{2}}$ et $f_{\frac{5}{2}}$ respectivement. Les valeurs expérimentales de M pour ^{63}Cu et ^{65}Cu sont indiquées par deux droites horizontales. La figure 2 donne $\frac{1}{R^2} \langle 3z^2 - r^2 \rangle$ en fonction de g et la bande hachurée représente les valeurs possibles de $\frac{Q}{R^2}$ en admettant une incertitude de 25 pour 100 autour de la moyenne des valeurs mesurées pour ^{63}Cu et ^{65}Cu. Les courbes de la figure 3 représentent en fonction de g les probabilités P_1, P_2 que la surface contienne un et deux phonons et la probabilité P_f que le 29e proton soit dans l'état $f_{\frac{5}{2}}$.

Si l'on admet que le rapport gyromagnétique de la goutte est compris entre G_1 et G_2, g doit être en gros compris entre 2 et 5 si l'on veut rendre compte du moment magnétique expérimental. Pour ces valeurs

de g le moment quadrupolaire calculé est au moins deux fois trop petit, mais la probabilité de l'état $f_{\frac{5}{2}}$ pour le 29e proton est de l'ordre de 10 pour 100, ce qui correspond bien au facteur d'interdiction des désintégrations β de ^{63}Ni et ^{65}Ni. Les valeurs obtenues pour M et $\frac{Q}{R^2}$ sont à rapprocher de celles que donnent les formules de Flowers [3] simplement pour un proton et deux neutrons $p_{\frac{3}{2}}$: $M = 2,53$ et $\frac{Q}{r^2} = 0,29$.

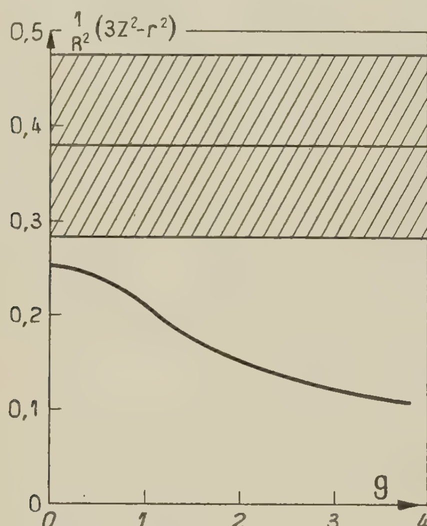


Fig. 2.

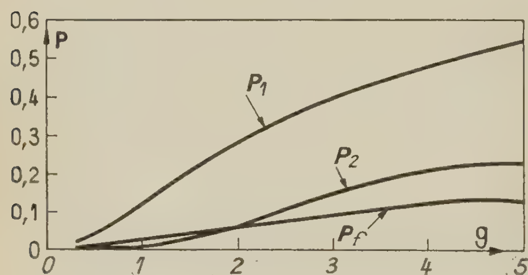


Fig. 3.

[1] Bohr A. — *Dans Mat. Fys. Medd.*, 1942, **26**, n° 14.
[2] Mayer, Moskowski et Nordheim. — *Rev. Mod. Phys.*, 1951, **23**, 315.
[3] Flowers. — *Phil. Mag.*, 1952, **43**, 1330.

Manuscrit reçu le 13 juillet 1953.

ÉTAT ISOMÉRIQUE DE ^{109}Ag

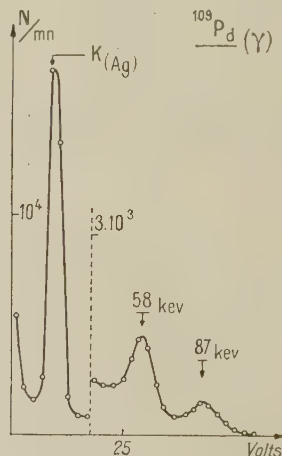
Par P. Avignon,
Institut du Radium,
Laboratoire Curie, Paris.

Dans la zone d'isomérie précédant $Z = 50$ un certain nombre d'états isomériques présente le caractère $\Delta I = 3$ d'après leurs coefficients de conversion interne et la vie moyenne de l'émission γ alors qu'on s'attendrait d'après le modèle de M. G. Mayer à $\Delta I = 4$, ainsi par exemple de ^{107}Ag. L'état isomérique de ^{109}Ag a une vie moyenne et une énergie voisines de celles de l'état isomérique de ^{107}Ag, mais les coefficients de conversion interne sont moins bien connus.

Dispositif expérimental. — La source utilisée est constituée par une feuille de Pd spectroscopiquement pur irradiée à la pile de Châtillon. On obtient le ^{109}Pd qui par émission β^- simple et directe aboutit à l'état isomérique de ^{109}Ag. On mesure au compteur proportionnel l'intensité relative du rayonnement γ et du rayonnement de réarrangement K dû à la conversion interne.

Le compteur proportionnel est rempli avec un mélange Xe + 10 pour 100 de CO_2. Il est suivi d'un amplificateur linéaire et d'un sélecteur d'amplitude du C. E. A. Le rayomement β est arrêté par des écrans d'aluminium.

Mesures. — La linéarité de la réponse en énergie du dispositif est vérifiée avec le rayonnement X de radioéléments artificiels ^{55}Fe, ^{65}Zn, ^{113}Sn et ^{169}Yb.



L'effet photoélectrique du γ dans le Xe donne naissance à deux groupes d'impulsions dans le compteur : l'un correspondant à l'énergie totale du photon, l'autre correspondant à celle-ci diminuée de l'énergie de 29,5 keV du rayonnement K du Xe, l'efficacité du compteur pour ceux-ci étant inférieure à 100 pour 100 (*fig.*).

L'énergie trouvée pour le rayonnement γ est 87 keV ± 1, en accord avec les mesures antérieures, par exemple Cork et coll. [1], Huber et coll. [2], Siegbahn et coll. [3].

Pour le coefficient de conversion, en prenant pour rendement de fluorescence de l'Ag, $w_K = 82$ pour 100, on trouve $\alpha_K = 8,6 \pm 1$ légèrement supérieure à la valeur de Huber [2], en bon accord avec la valeur théorique déduite de l'extrapolation des calculs de Rose et coll. [4], pour une transition $E3$.

Manuscrit reçu le 19 juillet 1953.

[1] Cork J. M. et coll. — *Phys. Rev.*, 1950, **79**, 938.
[2] Huber O. et coll. — *Helv. Phys. Acta*, 1952, **25**, 3.
[3] Siegbahn K. et coll. — *Nature*, 1949, **164**, 405.
[4] Rose et coll. — *Phys. Rev.*, 1951, **83**, 79.

TRANSITION $^{103}Pd \rightarrow {}^{103}Rh$

Par Paul Avignon,
Institut du Radium,
Laboratoire Curie, Paris.

La transition $^{103}Pd \rightarrow {}^{103}Rh$ (*fi* . 1) a été surtout étudiée au spectrographe β par Kondaiah [1] et Mei [2]. L'état isomérique de 40 keV de ^{103}Rh l'a été de plus simultanément avec ^{103}Ru par les auteurs précédents et encore Saur [3], Mandeville et Shapiro [4].

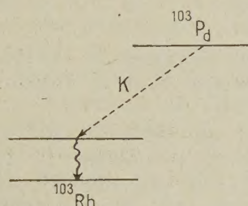


Fig. 1.

Nous nous sommes proposé d'une part d'étudier la conversion interne de ^{103}Rh, d'autre part de comparer l'intensité des photons K au nombre de désintégration déduit de l'observation des électrons de conversion.

L'appareillage se compose d'un compteur proportionnel à champ magnétique coaxial suivi d'un amplificateur linéaire et d'un sélecteur d'amplitude.

La source de ^{103}Pd, préparée par l'équipe du cyclotron d'Amsterdam était séparée par M. Lederer.

Principe des mesures. — Pour les électrons, la source est étudiée sous forme de sonde intérieure, le remplissage étant effectué à l'argon à des pressions variables (*fig.* 2). On observe alors :

a. la raie due aux électrons de 36 keV de la conversion interne dans les couches L, et aux électrons de conversion dans la couche K lorsque le réarrangement du cortège s'effectue par effet Auger. Cette deuxième contribution est très faible;

b. la raie due aux électrons de 17 keV de conversion dans la couche K (le photon K de réarrangement n'étant pas détecté), et aux électrons Auger consécutifs à la capture. La faible différence d'énergie de ces deux groupes ne permet pas de les séparer par cette méthode.

L'activité spécifique de la source est insuffisante pour que l'on puisse voir les électrons Auger L, seuls sont visibles les photons L. Enfin l'efficacité du compteur au rayonnement K de Rh est telle, avec un remplissage d'argon, qu'ils n'apparaissent pas dans le spectre.

On remplit ensuite le compteur au xénon pour faire apparaître le pic correspondant aux photo-électrons du rayonnement K. Le parcours moyen

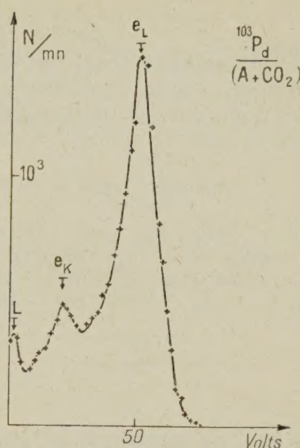


Fig. 2.

des photons dans le compteur est déterminé indépendamment, expérimentalement avec d'autres rayonnements.

Le rayonnement γ est étudié en source extérieure par comparaison avec le rayonnement K (*fig.* 3). Vu sa faible intensité on est obligé de tenir compte des impulsions de même amplitude dues à la détection simultanée dans le temps de résolution du compteur de deux photons K. L'énergie du photon γ est sensiblement double de celle des photons K.

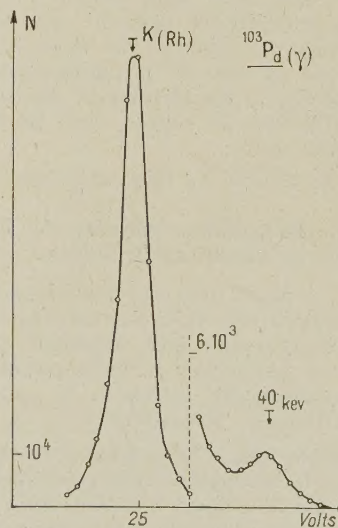


Fig. 3.

Résultats. — On obtient pour le rapport des coefficients de conversion K et L :

$$\frac{e_K}{e_L} = (15{,}7 \pm 3) \cdot 10^{-2}$$

et comme coefficient de conversion dans la couche B :

$$\frac{n_{e_K}}{n_\gamma} = 70.$$

Pour le rapport $\frac{\text{capture K}}{\text{nombre total de désintégrations}}$, on a 0,56 ± 7. Ceci conduit en utilisant les fonctions d'onde de Reitz à une énergie de transition 36 ± 5 keV si l'on considère la capture comme permise.

Manuscrit reçu le 19 juillet 1953.

[1] KONDAIAH E. — *Phys. Rev.*, 1950, **79**, 891.
[2] MEI J. Y. — *Phys. Rev.*, 1950, **79**, 429.
[3] SAUR A. J. — *Phys. Rev.*, 1950, **79**, 237.
[4] MANDEVILLE C. E. et SHAPIRO E. — *Phys. Rev.*, 1950, **77**, 439.

REMARQUES SUR LE PRINCIPE DE STABILISATION D'UNE THERMOBALANCE ÉLECTRONIQUE A RÉÉQUILIBRAGE MAGNÉTIQUE

Par Charles EYRAUD et Roland GOTON,
Faculté des Sciences, Lyon,
Laboratoire de chimie industrielle.

La méthode qui consiste à stabiliser les caractéristiques électroniques d'une thermobalance enregistreuse par un artifice mécanique, tel que celui décrit dans une Communication antérieure [1], nécessite quelques remarques très importantes dont dépend l'efficacité du principe.

Pour que l'intensité qui traverse une bobine d'équilibrage magnétique agissant sur un fer doux solidaire du fléau, ne dépende que du poids de l'échantillon à l'étude et non de paramètres divers (fluctuations du secteur, caractéristiques des tubes électroniques, amplification de cellule, etc.) les deux conditions à remplir sont :

1° centre de gravité du fléau sur l'axe du couteau central;

2° choix de la position moyenne de la masse de fer doux dans le champ de la bobine.

Il est bien évident que ces conditions ne suffisent à une stabilisation que si le champ magnétique reste d'un ordre de grandeur très supérieur aux champs parasites, et en particulier à la composante verticale du champ magnétique terrestre.

Deux solutions se présentent :

1° N'admettre dans la bobine que des champs magnétiques relativement intenses, c'est-à-dire adapter la masse de fer à utiliser à la variation de poids à étudier. Il est donc prohibé de conserver la même masse de fer pour toute une gamme de sensibilités allant de 0 à 200 mg par exemple, ce qui conduirait à travailler dans certains cas avec des champs magnétiques du même ordre de grandeur que le champ magnétique terrestre.

A titre d'exemple, nous étudions l'efficacité de l'autostabilisation pour trois équilibres très différents, réalisés avec une même masse de fer doux. L'autostabilisation est réglée, successivement, comme indiqué dans une précédente Note [1] pour les forces magnétiques p_1, p_2, p_3. Il est évident qu'elle ne peut l'être pour les forces $p_1 - 5$ mg, $p_2 - 5$ mg, $p_3 - 5$ mg, dans le cas où le rapport du champ magnétique terrestre au champ magnétique dans la bobine n'est pas négligeable. Le tableau qui suit donne l'ordre de grandeur des erreurs que l'on peut commettre sur une telle variation de poids, lorsque l'on fait varier artificiellement le pouvoir amplificateur de la partie électronique du simple au double (effet similaire à celui d'une usure des lampes ou de variations du secteur).

Équilibres magnétiques.	Intensités correspondantes dans la bobine (mA).	Diminution de poids (mg).	Nouvelles intensités dans la bobine (mA).	Erreur relative sur 5 mg due à l'instabilité des paramètres électriques (pour 100).
p_1	16	5	10	<1
p_2	15	5	7	14
p_3	13	5	6	20

2° Annuler la composante verticale du champ magnétique terrestre dans la région occupée par le fer doux.

Pour ce faire, un petit aimant est placé à distance convenable de la bobine. Le test d'annulation consiste à inverser le sens du courant dans l'enroulement. Lorsque le champ magnétique terrestre est compensé au voisinage du fer doux, l'intensité du courant qui correspond à l'équilibre est indépendante du sens de circulation. Nous vérifions, qu'à cette condition, le pouvoir autostabilisateur est d'une efficacité absolue quelle que soit l'intensité du courant d'équilibrage.

Il est bien évident qu'il est tout à fait inutile de recourir à une telle méthode pour rééquilibrer de faibles variations de poids puisqu'il suffit de faire varier la masse de fer doux à utiliser afin de rester dans les limites d'intensités compatibles avec une autostabilisation convenable à savoir entre 10 et 50 mA pour l'appareil donné (la partie électronique en question ne peut en effet débiter qu'un courant maximum de 50 mA). Par exemple, avec deux masses différentes de fer doux, l'échelle des forces magnétiques étant parabolique [1], il est possible de couvrir les deux gammes de variations de poids suivantes : de 0,2 à 5 mg et de 5 à 125 mg.

[1] EYRAUD Ch. et I. — *Catalogue Soc. franç. Phys.*, 50e Exposition, 1953, p. 163.

Manuscrit reçu le 15 septembre 1953.

SPECTROGRAPHE POUR L'ÉTUDE, DANS LE TEMPS, DES ÉTINCELLES

Par Mlle Francine RIMBERT,
Faculté des Sciences de Paris, Physique de l'Atmosphère.

Divers dispositifs ont été proposés pour l'étude dans le temps des spectres soit d'émission [1], [2], [3],

soit d'absorption [4], de phénomènes lumineux très brefs; mais aucun d'eux ne pouvait s'appliquer à l'étude des différentes régions d'étincelles isolées, de grandes longueurs, dont la durée n'est que de quelques microsecondes. Aussi, nous avons été amenée à modifier le spectrographe à prisme-objectif de type classique qui, utilisé en montage stigmatique, donne, pour une source ponctuelle, des spectres formés de points et non de segments de droites. Un tel appareil devait donc nous permettre d'obtenir la variation continue dans le temps du spectre d'un endroit déterminé de l'étincelle, sans qu'il y ait empiètement possible du spectre à un instant donné sur celui qui le précède immédiatement.

Pour obtenir un tel enregistrement, la couche sensible doit se déplacer très rapidement par rapport au faisceau lumineux issu de la lentille. On peut envisager d'arriver à cette grande vitesse par un mouvement de rotation soit de la couche sensible, soit du faisceau lumineux lui-même. L'idée d'un tambour tournant portant le film, placé à l'arrière du spectrographe, s'est montrée irréalisable : en effet, la courte durée du phénomène à étudier aurait exigé, pour ce tambour, des dimensions et une vitesse de rotation telles que la force centrifuge développée aurait rendu impossible la fixation du film sur le tambour. C'est donc au faisceau issu de la lentille que l'on a donné le mouvement de rotation, à l'aide d'un miroir tournant qui le réfléchit sur un film fixe. Le miroir communique au faisceau réfléchi une vitesse de rotation double de la sienne propre, ce qui présente comme avantage supplémentaire de diminuer les dimensions de l'appareil.

Les schémas ci-contre correspondent au spectrographe utilisé par nous, dont la lentille a 8 cm de diamètre et 50 cm de distance focale. Le miroir est une pièce de verre ayant la forme d'un cylindre de section octogonale, et aluminée. Son axe, horizontal, est placé de telle façon par rapport au faisceau lumineux que celui-ci, après réflexion sur le miroir tournant, ne balaie qu'une demi-circonférence et non une circonférence toute entière (*fig.* 1) : ceci permet d'utiliser une moindre quantité de film, et surtout de donner au châssis une forme semi-circulaire présentant plus de commodité. Le châssis n'a pas, en théorie, une section exactement circulaire : en effet, chaque face du cylindre octogonal ne tournant pas autour d'un axe passant par son plan, la courbe décrite par le point où un faisceau monochromatique est focalisé n'est pas un cercle; mais le calcul a montré que cette courbe est pratiquement confondue avec un cercle dont le centre serait au point A (*fig.* 2) . Le châssis a donc reçu une forme de demi-cylindre dont l'axe, parallèle à celui du miroir, passe par A, et il a permis ainsi des réglages très satisfaisants. Un volet permet de le manipuler à la lumière comme tout châssis ordinaire. Il y a lieu de remarquer que cet appareil donne un seul spectre ou deux identiques, suivant la position dans laquelle se trouve le miroir à l'instant considéré : lorsque le faisceau tout entier se réfléchit sur une même face du cylindre, le spectre se déplace sur le film de *a* en *b* (*fig.* 2); tandis que lorsqu'il se réfléchit en même temps sur deux faces adjacentes du cylindre, le spectre se forme en deux régions du film, et varie identiquement instant par instant de *b* à *c* et de *d* à *a* (*fig.* 3). Il est aisé, avant de faire fonctionner l'appareil, de délimiter avec précision cette région *a*-*b*.

Lorsque le châssis est en place, il constitue la base inférieure d'une petite chambre noire à l'intérieur de laquelle tourne le miroir. L'entraînement du miroir se fait par un moteur M fixé à l'extérieur de cette boîte (*fig.* 4). Comme ce moteur, auquel on ne demande qu'une faible puissance, est très léger, on a pu fixer

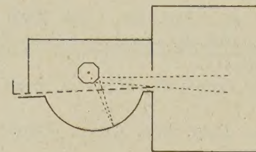


Fig. 1.

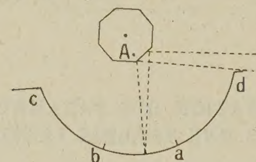


Fig. 2.

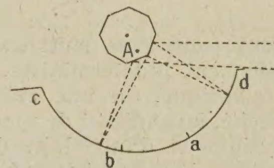


Fig. 3.

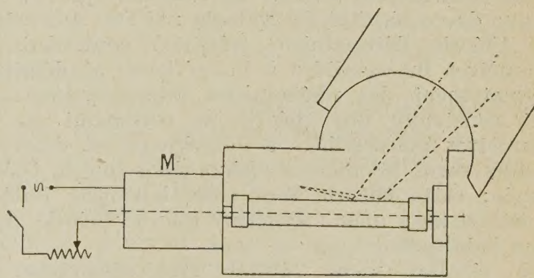


Fig. 4.

son axe directement sur celui du miroir. Le moteur que nous utilisons tourne, à vide, à une vitesse de 32 000 t/m, et peut communiquer au miroir une vitesse allant jusqu'à 27 000 t/m. Ces très grandes vitesses ont été mesurées par une méthode stroboscopique; elles se sont montrées pratiquement indépendantes de la bonne horizontalité de l'axe du moteur et du miroir, ce qui permet de faire fonctionner le spectrographe dans une position quelconque.

Les dimensions de notre appareil sont telles que, lorsque le miroir tourne à cette vitesse de 27 000 t/m, le spectre se déplace sur le film de 1 mm en 4,6 μs.

Cette modification du spectrographe a été rendue nécessaire par l'étude spectrophotométrique que nous

voulions faire dans le temps d'étincelles isolées de grandes longueurs dans l'air, dont la durée de la décharge principale, nous l'avons dit, n'est que de quelques microsecondes. Cet appareil nous a donné la possibilité de séparer, en une région déterminée de l'étincelle, les spectres de la prédécharge, de la décharge principale, et de la post-luminescence. Les conclusions de cette étude feront l'objet d'une publication ultérieure.

[1] Lejay P. — *C. R. Acad. Sc.*, 1945, **220**, 69.
[2] Herman R. C. and Silverman S. — *J. Opt. Soc. Amer.*, 1948, **38**, 209-211.
[3] Gordon G. and Cady W. M. — *J. Opt. Soc. Amer.*, 1950. **40**, 852.
[4] Laporte M. — *Bull. Soc. Chim. France*, 1950, **17**, 1-11.

Manuscrit reçu le 17 septembre 1953.

SUR L'ÉLIMINATION DES PARAMÈTRES CACHÉS DANS UNE THÉORIE PHYSIQUE

Par Paulette Destouches-Février
(Institut Henri Poincaré, Paris).

Il a été établi [1] que l'on peut transformer toute théorie essentiellement indéterministe, en particulier toute théorie quantique, en une théorie réaliste à déterminisme caché, à condition de modifier la notion de système physique et d'introduire des paramètres cachés inaccessibles à l'expérience (et appartenant à la fois au système microphysique et à l'appareil de mesure). Nous voulons ici indiquer que la réciproque de ce résultat est valable : si l'on a construit une théorie déterministe (réaliste) contenant des paramètres inaccessibles à l'expérience et décrivant adéquatement des phénomènes microphysiques, on peut construire une théorie ne contenant pas de paramètres inaccessibles à l'expérience et décrivant adéquatement les mêmes phénomènes que la théorie donnée; cette théorie sera essentiellement indéterministe et aura même structure qu'une théorie quantique habituelle.

Ce résultat vient réfuter une déclaration de M. Bohm [2] selon lequel une théorie causale (du type onde pilote) pourrait devenir nécessaire.

Dans une « théorie causale » pour la microphysique il est essentiel de distinguer entre « proposition initiale » et « proposition expérimentale ». Dans une telle théorie, l'ensemble des propositions initiales constitue une algèbre de Boole; l'ensemble des propositions expérimentales constitue une sous-algèbre de celle-ci; ceci marque la différence de structure entre une théorie causale de ce type et une théorie classique pour laquelle ces deux types de propositions s'identifient; on ne peut donc pas revenir à des théories classiques pour la microphysique.

Dans une théorie causale, un « système physique » S' est constitué par une partie microphysique S, et des conditions aux limites; dans une description phénoméniste, le « système physique » sera S, et un système tel que S' sera considéré comme étant le système S en train de subir une mesure au moyen d'un appareil $\mathfrak{A}'$, soit $S/\mathfrak{A}' = S'$. Chacun des systèmes S' réalisables à partir du même S sera considéré comme une description partielle de S dans la représentation phénoméniste. Dans une seconde étape, ces représentations partielles sont regroupées en la description phénoméniste de S; pour cela on utilise la théorie générale des prévisions et l'on démontre qu'on peut égaler les prévisions calculées par les deux méthodes; dans cette description les paramètres inaccessibles ont été éliminés; on a des grandeurs non-simultanément mesurables pour S, d'où une théorie essentiellement indéterministe (structure des théories quantiques usuelles).

Si l'on a su construire une théorie causale adéquate en microphysique, en éliminant les éléments inaccessibles à l'expérience, on peut constituer une théorie phénoméniste (sans éléments inaccessibles à l'expérience), qui soit équivalente à la théorie causale donnée, c'est-à-dire qui fournisse les mêmes prévisions concernant les mesures. Une telle théorie est essentiellement indéterministe et a même structure qu'une théorie quantique usuelle.

On ne peut donc pas être contraint d'adopter le point de vue réaliste causal qui nécessite l'introduction d'éléments inaccessibles à la mesure.

On peut toujours transformer une théorie indéterministe et phénoméniste en une théorie causale, mais dans cette transformation on introduit des éléments fictifs inaccessibles à l'expérience (et l'on modifie la notion de système microscopique). Réciproquement on peut éliminer les éléments inaccessibles en revenant à l'indéterminisme. *Le déterminisme et l'indéterminisme ne sont donc pas des caractères absolus pour une théorie physique, mais sont relatifs au type de description adopté; on peut passer de l'un à l'autre sans modifier l'adéquation.*

Les démonstrations seront données selon les possibilités de publication.

[1] Destouches J. L. — *J. Physique Rad.*, 1952, **13**, 354-358 et 385-391.
[2] Bohm D. — *Phys. Rev.*, 1953, **89**, 460.

Manuscrit reçu le 19 septembre 1953.

Le Gérant : Maurice Blondin. 144224 Imp. Gauthier-Villars, 55, quai des Grands-Augustins, Paris. — 1953.